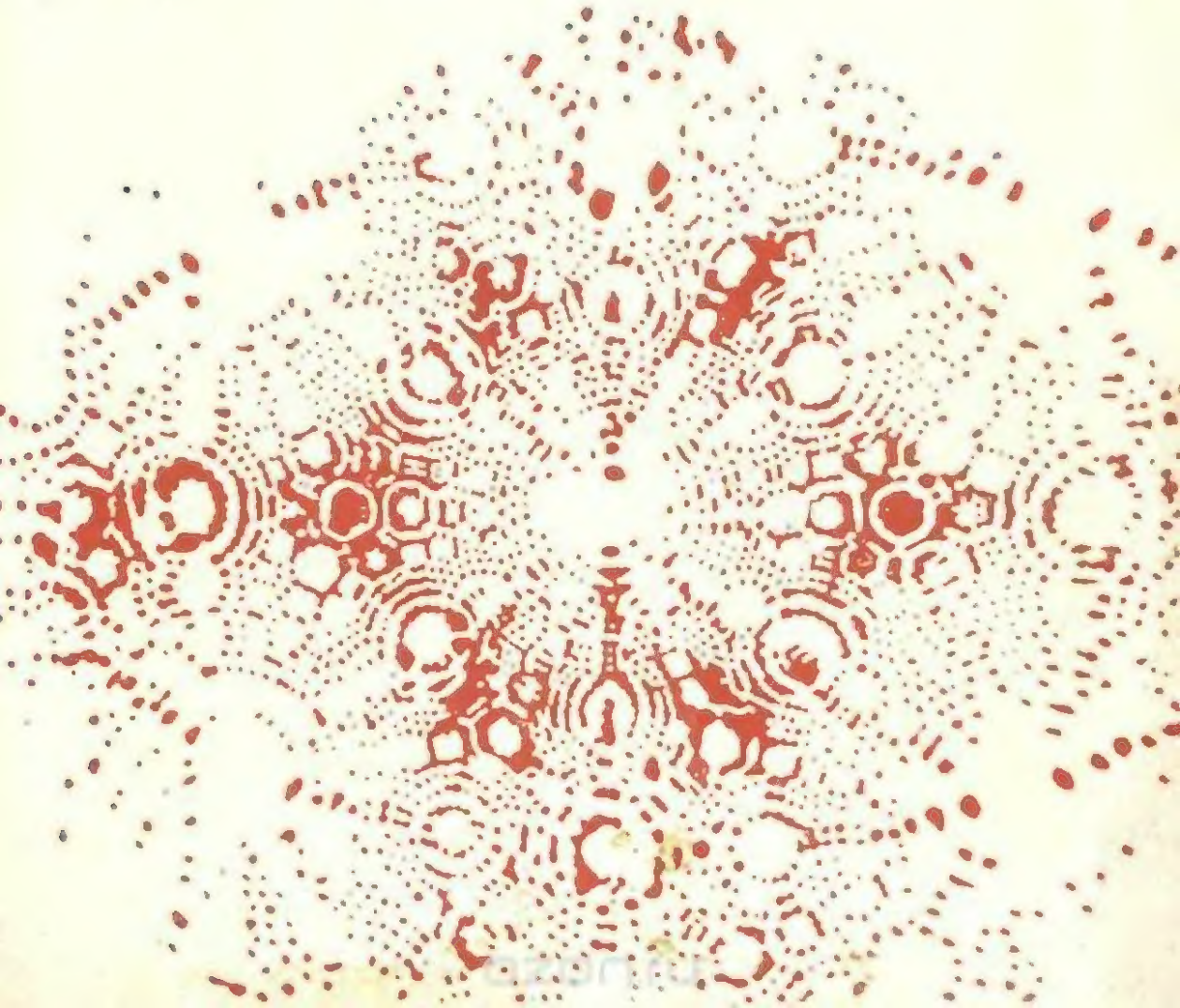
А.Н. МАТВЕЕВ

Атомная физика



А.Н. МАТВЕЕВ

Атомная физика

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов физических
специальностей вузов

Москва «Высшая школа» 1989

ББК 22.38
М 33
УДК 539.1

Рецензенты кафедра физики Московского инженерно-физического института (зав кафедрой – д-р физ -мат наук, проф А. С Александров), акад. АН УССР А И Ахиезер

Матвеев А. Н.

М33 Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов.– М.: Высш. шк., 1989 – 439 с.: ил.

ISBN 5-06-000056-7

Книга представляет собой пятый том курса общей физики (первые четыре тома вышли ранее) Большое внимание уделено анализу экспериментальной ситуации, приведшей к возникновению квантовой теории Подробно анализируется физическое содержание основных квантовых понятий и математического аппарата, используемого для описания движения микрочастиц, рассматриваются основные явления физики атома и явления, обусловленные свойствами атомной оболочки, а также некоторые релятивистские квантовые явления

М $\frac{1604090000\,(4309000000)\quad 504}{001\,(01)\quad 89}$ 106 – 89

ББК 22.38
530.4

ISBN 5-06-000056-7

© А Н Матвеев, 1989

Оглавление

Предисловие 9
Введение 11

1 КОРПУСКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

§ 1. Фотоэффект 18
Открытие фотоэффекта Экспериментальные факты Противоречие законов фотоэффекта представлениям классической физики Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта Внутренний и ядерный фотоэффекты Импульс фотона Селективный фотоэффект

§ 2. Эффект Комптона 24
Томсоновское рассеяние Опыты Баркла Опыты Комптона Рассеяние света с корпускулярной точки зрения Расчет эффекта Комптона Наблюдение индивидуальных актов столкновения

§ 3. Флуктуации интенсивности светового потока 29
Флуктуации интенсивности светового потока Опыты Вавилова Флуктуации интенсивности во взаимно когерентных волнах Флуктуации интенсивности в поляризованных лучах Опыт Брауна и Твисса

§ 4. Поляризация фотонов 33
Поляризация электромагнитных волн Поляризационные явления в одноосных кристаллах Применимость понятия поляризации к отдельному фотону Фотон Поляризация фотона Суперпозиция состояний

§ 5. Интерференции фотонов 41
Интерференция электромагнитных волн Корпускулярная интерпретация опытов Винера Корпускулярная интерпретация опыта Юнга Стационарное состояние

Задачи 46

2 ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА КОРПУСКУЛ

§ 6. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах 48
Рентгеновское излучение Формула Брэгга Вульфа Методы наблюдения дифракции волн на кристаллах Способ Лауэ Способ Брэгга Способ Дебая–Шерера Учет преломления рентгеновских лучей

§ 7. Эффект Рамзауэра Таунсенда 52
Классификация столкновений электронов с атомами Поперечное сечение Средняя длина свободного пробега Экспериментальное определение поперечного сечения упругого столкновения электрона с молекулами Эффект Рамзауэра и Таунсенда Интерпретация эффекта Рамзауэра–Таунсенда

§ 8. Волны де Бройля 56
Уравнения де Бройля Плоские волны и фазовая скорость Волновой пакет и групповая скорость Несостоятельность гипотезы волнового пакета

§ 9. Экспериментальные подтверждения волновых свойств корпускул 59
Длина волн де Бройля Опыты Дэвидсона и Джермера Учет преломления электронных волн Опыты Томсона и Тартаковского Опыты по дифракции электронов без использования кристаллов Опыты с нейтронами и молекулярными пучками Опыты при очень слабых потоках частиц

§ 10. Уравнение для волн де Бройля 65
Уравнение Гельмгольца для волн де Бройля Уравнение Шредингера

Задачи 66

3 ДИСКРЕТНОСТЬ АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ

§ 11. Излучение черного тела 68
Классическая теория излучения черного тела Концентрация мод колебаний Формула Рэлея Джинса Формула Вина Формула Планка Противоречие формулы Планка закономерностям классической физики Дискретность квантовых состояний и введение представления о квантовании энергии Квантовые переходы Спонтанные и вынужденные переходы Коэффициенты Эйнштейна Условия равновесия Формула Планка

§ 12. Опыты Франка–Герца 75
Идея опытов Франка Герца Схема опытов Интерпретация результатов опыта

§ 13. Атомные спектры 78
Возбуждение спектров излучения Экспериментальные закономерности в линейчатых спектрах Комбинационный принцип Несовместимость закономерностей

излучения с классическими представлениями

§ 14. Ядерная модель атома 81
Две модели строения атома Формула Резерфорда Опыты Резерфорда Заряд ядра Распределение заряда в атоме Несовместимость планетарной модели атома с представлениями классической физики Постулаты Бора Правила квантования Обобщение правил квантования на эллиптические орбиты Спектральные серии атома водорода Энергия ионизации атома водорода Спектр иона гелия Учет движения ядра Изотопический сдвиг спектральных линий Недостатки теории Бора

§ 15. Опыты Штерна и Герлаха 92
Орбитальный магнитный момент атома по классической теории Движение магнитного момента в магнитном поле Опыт Штерна и Герлаха

Задачи 95

4 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 16. Уравнение Шредингера 98
Уравнение Шредингера Стационарные состояния Математические требования к волновой функции Условие нормировки волновой функции Собственные функции и собственные значения Ортогональность собственных функций Характер статистических закономерностей квантовой механики Уравнение Шредингера, зависящее от времени Плотность заряда и плотность тока Принцип суперпозиции состояний

§ 17. Основные сведения из теории операторов 104
Описание физических величин в классической физике Описание физических величин в квантовой механике Определение оператора Линейные операторы Сумма и произведение операторов Коммутирующие и антикоммутирующие операторы Собственные значения и собственные функции линейных операторов Линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы Ортогональность собственных функций Условие самосопряженности произведения двух самосопряженных операторов Нормировка собственных функций Полнота системы собственных функций Вырожденные собственные значения Непрерывный спектр собственных значений Формула для суммы произведений собственных функций

§ 18. Представление динамических переменных посредством операторов 110
Постулаты квантовой механики Вычисление средних значений динамических переменных Оператор координаты Оператор импульса Гамильтониан Момент импульса частицы Оператор полной энергии Оператор произвольной функции динамических переменных Условие одновременной измеримости различных динамических переменных Принцип дополнительности Чистые и смешанные состояния Соотношение неопределенностей Соотношение неопределенностей Гейзенберга Соотношение неопределенностей между произвольными физическими величинами Соотношение неопределенности для проекции момента импульса на ось Z Соотношение неопределенности для энергии Интерпретация соотношения неопределенностей

§ 19. Изменение динамических переменных во времени 122
Дифференцирование операторов по времени, скобки Пуассона Квантовые уравнения Гамильтона Интегралы движения Теоремы Эренфеста

Задачи 126

5 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

§ 20. Что такое представление? 128
Различные представления функций Матричные элементы операторов Координатное представление

§ 21. Линейные конечномерные векторные пространства 130
Линейное векторное пространство Линейно независимые векторы Размерность линейного пространства и его базис Скалярное произведение векторов Сопряженные векторы Операторы Представление векторов и операторов в ортонормированном базисе Собственные векторы и собственные значения оператора Условие полноты ортонормированного базиса Построение ортонормированного базиса Связь между представлениями вектора в различных базисах Связь между представлениями оператора в различных базисах Функции от операторов Производная от оператора по параметру

§ 22. Линейные бесконечномерные векторные пространства 142
Бесконечномерный вектор Скалярное произведение Условие полноты и нормировка базисных векторов Свойства δ-функции Дирака Бесконечномерные

операторы Собственные значения и собственные векторы Коммутатор операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$ Соотношение взаимности операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$

§ 23. Постулаты квантовой механики 150
Смысл аксиоматического представления физической теории Постулаты квантовой механики Обобщение постулатов на многие степени свободы

§ 24. Различные представления квантовой динамики 153
Картина динамики Шредингера Картина динамики Гейзенберга Картина взаимодействия Стационарные состояния

Задачи 160

6 ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДВИЖЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ

§ 25. Свободное движение частицы 162
Волновые функции Нормировка на длину периодичности Непрерывный спектр Плотность заряда и плотность тока

§ 26. Частица в одномерной потенциальной яме 164
Бесконечно глубокая яма Одномерная яма конечной глубины Случай $E > E_{\text{по}}$ Случай $E < E_{\text{по}}$

§ 27. Линейный гармонический осциллятор 167
Линейный осциллятор Нулевая энергия Волновые функции Четность собственных функций Теория излучения Правила отбора для осциллятора Интенсивность излучения

§ 28. Движение в поле центральной силы. Ротатор 173
Собственные значения и собственные функции Момент импульса Закон сохранения Четность Собственные функции и собственные значения ротатора Правила отбора Классификация состояний по моменту импульса

§ 29. Прохождение микрочастиц через потенциальный барьер 179
Определение потенциального барьера Коэффициент прохождения и коэффициент отражения Прямоугольный потенциальный барьер Потенциальный барьер произвольной формы Холодная эмиссия электронов из металла Радиоактивный α-распад

Задачи 185

7 АТОМ ВОДОРОДА И ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

§ 30. Стационарные состояния атома водорода и спектр излучения 188
Собственные значения и собственные функции Радиальные волновые функции Правило отбора для n Распределение плотности в электронном облаке Схема уровней энергии водородного атома и спектр излучения

§ 31. Учет конечности массы ядра 193
Гамильтониан с учетом конечности массы ядра Сдвиг энергетических уровней

§ 32. Водородоподобные атомы и системы 195
Определение и общая характеристика Водородоподобные ионы и изотопы водорода Позитроний и мюоний Мюонные атомы Адронные атомы Ридберговские атомы

§ 33. Атомы щелочных металлов 198
Собственные значения энергии щелочных металлов Правила отбора Резонансная линия Главная серия Первая побочная (или диффузная) серия Вторая побочная (или резкая) серия Спектры других щелочных металлов

§ 34. Дублетная структура спектров щелочных металлов и спин электрона 202
Экспериментальные факты Спин электрона Собственный магнитный момент электрона Сущность спин-орбитального взаимодействия Объяснение закономерностей расщепления линий

Задачи 206

8 МАГНИТНЫЙ И МЕХАНИЧЕСКИЙ МОМЕНТЫ АТОМА

§ 35. Орбитальный момент электрона 208
Источники атомного магнетизма Орбитальный момент электрона по квантовой теории Модуль и ориентировка орбитального магнитного момента Гиромагнитное отношение

§ 36. Оператор спина электрона 211
Спин Оператор спина Оператор проекции спина на произвольное направление Среднее значение проекции спина, находящегося в определенном состоянии Вероятность проекции спина на заданное направление

§ 37. **Магнитный и механический моменты атома** 214
Сложение орбитального момента и спина Угол между орбитальным и спиновым моментами Полный магнитный момент электрона Векторная модель атома Сложение моментов импульса в общем случае Правила сложения спиновых магнитных моментов Возможные типы связи (L S)-связь Полный магнитный момент атома Множитель Ланде

§ 38. **Квантово-механическое описание спина в магнитном поле** 220
Уравнение Шредингера для спина в магнитном поле Прецессия спина

§ 39. **Магнитомеханические эффекты** 222
Физическая природа эффектов Опыт Эйнштейна – де Гааза Прецессия атомов в магнитном поле. Эффект Барнетта

§ 40. **Экспериментальные методы измерения магнитных моментов** 225
Метод отклонения атомов в неоднородном магнитном поле Метод магнитного резонанса

Задачи 230

9 ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 41. **Стационарная теория возмущений в случае невырожденных собственных значений** 232
Постановка задачи Оператор возмущения Вычисление поправок к собственным функциям и собственным значениям Постановка задачи в теории столкновений Борновское приближение Формула Резерфорда

§ 42. **Стационарная теория возмущений в случае вырожденных собственных значений** 238
Ортогонализация собственных функций, принадлежащих вырожденному собственному значению Снятие вырождения

§ 43. **Нестационарная теория возмущений** 241
Постановка задачи Уравнение Шредингера в представлении взаимодействия Вычисление поправок к волновым функциям

Задачи 244

10 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМА С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

§ 44. **Мультиплетная структура термов атомов и линий излучения как результат спин-орбитального взаимодействия** 246
Спин-орбитальное взаимодействие Мультиплетность энергетических уровней Мультиплетность линий излучения Правило отбора для L Правило отбора для S Правило отбора для J. Мультиплетная структура спектров щелочных элементов. Мультиплетность спектров щелочно-земельных элементов Мультиплетность спектров атомов с тремя оптическими электронами Правило мультиплетностей

§ 45. **Эффект Зеемана** 249
Смысл слабого магнитного поля. Расщепление энергетических уровней при помещении атома в магнитное поле Расщепление линий излучения Сложный эффект Зеемана Простой эффект Зеемана

§ 46. **Эффект Пашена – Бака** 252
Сильное поле Расщепление уровней Расщепление линий излучения

§ 47. **Эффект Штарка** 254
Эффект Штарка первого порядка в атоме водорода Равенство нулю первой поправки к энергии основного состояния Расщепление уровней первого возбужденного состояния Квадратичный эффект Штарка

§ 48. **Взаимодействие двухуровневого атома с когерентным резонансным излучением** 257
Двухуровневый атом Уравнение Шредингера Решение уравнения Шредингера Обсуждение физического содержания решения

§ 49. **Динамика спина в переменном магнитном поле** 259
Постановка задачи Уравнение Шредингера Решение уравнения Прецессия спина

§ 50. **Теория дисперсии** 261
Задачи теории дисперсии Нахождение волновой функции Атомная диэлектрическая восприимчивость

§ 51. **Комбинационное рассеяние** 265
Дипольное приближение Рэлеевское рассеяние Комбинационное рассеяние

Задачи 268

11 МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 52. **Атом гелия** 270
Непригодность старой теории Бора Уравнение Шредингера Решение задачи в случае пренебрежения взаимодействи-

ем между электронами и без учета спинов электронов Тождественность различных электронов Обменное вырождение Симметрия волновых функций Обменное вырождение и симметрия волновых функций с учетом взаимодействия между электронами Волновые функции электрона с учетом спина Математическая формулировка принципа Паули Взаимодействие между электронами

§ 53. Приближенные методы расчета сложных атомов 279
Недостаточность теории возмущений Вариационный метод Метод Ритца Метод самосогласованного поля Статистический метод

§ 54. Электронные конфигурации и идеальная схема заполнения оболочек 283
Электронные конфигурации Последовательность заполнения электронных оболочек Правило Хунда Периодичность химических свойств элементов

§ 55. Периодическая система элементов Менделеева 286
Обозначение электронных состояний Заполнение электронных состояний в первых трех периодах Отклонения от идеальной схемы заполнения оболочек

§ 56. Трансурановые элементы 288
Причины нестабильности трансурановых элементов Характеристика полученных трансурановых элементов Причины чрезвычайно малых времен жизни очень тяжелых трансурановых элементов

§ 57. Рентгеновские спектры 292
Рентгеновское излучение Особенности рентгеновских спектров Объяснение особенностей рентгеновских спектров Закон Мозли Дублетный характер рентгеновских спектров

Задачи 296

12 МОЛЕКУЛЫ

§ 58. Химическая связь 298
Типы химической связи Ковалентная связь Ионная связь

§ 59. Ион молекулы водорода. Метод орбиталей 304
Приближение Борна Оппенгеймера Ион молекулы водорода Качественное рассмотрение Метод орбиталей

§ 60. Молекула водорода 307
Волновые функции Энергия взаимодействия Равновесное расстояние Полный спин молекулы Параводород и ортоводород

§ 61. Валентность. Метод валентных связей 312
Инертные газы Валентность Метод валентных связей

§ 62. Структура молекул 313
Метод молекулярных орбиталей Представление структуры методом валентных связей Направленные валентности атомов Гибридизация Кратные связи между атомами

§ 63. Колебательные и вращательные спектры молекул 316
Энергетические состояния молекулы Вращение двухатомных молекул Вращение многоатомных молекул Вращательные спектры Колебания двухатомных молекул Колебания многоатомных молекул Вращательно-колебательные спектры

§ 64. Электронные спектры молекул 324
Принцип Франка Кондона Классификация электронных состояний молекулы Отбор переходов между колебательными состояниями Предиссоциация Люминесценция

Задачи 330

13 ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 65. Типы связи в кристаллах 332
Возникновение кристаллической структуры Энергия взаимодействия атомов Ионная связь Ковалентная связь Водородная связь Металлическая связь Молекулярная связь

§ 66. Основные понятия зонной теории твердых тел 335
Теорема Блоха Одномерная модель кристалла Кронига Пенни Проводники и диэлектрики Естественные полупроводники Примесные полупроводники

§ 67. Переход металл металл 344
Энергия Ферми Переходы и контакты Возникновение разности потенциалов на переходе металл–металл Расчет разности потенциалов Термоэлектричество Эффект Пельтье Эффект Томсона

§ 68. Полупроводники 350
Примесные уровни Скорость электронов Ускорение электронов Эффективная масса Дырки Подвижность носителей Рекомбинация Применение однородных полупроводников

§ 69. **p-n-Переходы и транзисторы** 356
Возникновение p-n-перехода Распределение электронов и дырок в p-n-переходе Электрический ток через p-n-переход Вольт-амперная характеристика Емкость p-n-перехода Диод Туннельный диод Выпрямление тока Детектирование Стабилитрон Светоизлучающий диод Биполярный транзистор Включение по схеме с общим эмиттером Включение по схеме с общей базой Включение по схеме с общим коллектором Полевые транзисторы Интегральные схемы

§ 70. **Сверхпроводимость** 369
Сверхпроводимость Критическое поле Критическая плотность тока Эффект Мейсснера Сверхпроводники первого и второго рода Остаточное сопротивление металлов Спаривание электронов Энергетическая щель Фазовая когерентность Квантование магнитного потока Колебания тока в сверхпроводящем кольце Туннелирование электронов через диэлектрический слой Эффекты Джозефсона. Квантовые интерферометры Высокотемпературная сверхпроводимость

14 РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В АТОМНОЙ ФИЗИКЕ

§ 71. **Релятивистские волновые уравнения** 382
Область релятивистских эффектов в атомной физике Общие замечания о релятивистских уравнениях Уравнение Клейна – Гордона Уравнение Дирака Волновая функция свободного электрона

§ 72. **Релятивистские эффекты в атомной физике** 393
Уровни энергии бесспиновой частицы в кулоновском поле Тонкая структура уровней энергии атома водорода Состояния с отрицательной энергией

§ 73. **Физические свойства вакуума** 400
Опыты Лэмба и Ризерфорда Физические свойства вакуума

15 КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 74. **Измерение в квантовой механике** 404
Материальная точка квантовой механики Состояние движения Измерение в классической механике Измерение в квантовой механике Статистический ансамбль систем Детерминированное и недетерминированное изменение состояния Редукция состояния

§ 75. **Элемент физической реальности и проблема полноты квантовой механики** 411
Соотношение неопределенностей Индетерминизм Рассуждения ЭПР и элементы физической реальности Проблема полноты квантовой теории Квантовомеханическая корреляция и несепарабельность квантовой системы

§ 76. **Квантовые корреляции** 416
Корреляция спинов в синглетном состоянии Схема эксперимента типа ЭПР с поляризациями Измерение линейной поляризации фотонов Вычисление коэффициента корреляции поляризаций

§ 77. **Корреляционные эксперименты** 423
Возбуждение источника каскадного излучения пар фотонов Эксперименты с одноканальными анализаторами Эксперименты с двухканальными анализаторами

§ 78. **Неравенства Белла и физическая реальность** 425
Локальный характер законов классической физики Неравенства Белла Экспериментальная проверка неравенств Белла Физическая реальность Эксперименты с переключаемыми анализаторами

§ 79. **Физическая реальность и здравый смысл** 430

Приложение 435

Предметный указатель 436

Предисловие

Предмет атомной физики весьма обширен и не может быть очерчен в краткой замкнутой формулировке. Кратко можно лишь сказать, что к атомной физике относятся вопросы строения атомных оболочек и изучение явлений, обусловленных свойствами и процессами в атомных оболочках. Все это составляет громадную область исследований, многие части которой получили самостоятельное наименование. Атомная физика как раздел курса общей физики включает в себя рассмотрение лишь явлений, в которых наиболее просто и очевидно проявляются фундаментальные квантово-механические закономерности, позволяющие сформулировать квантово-механические понятия и соответствующую модель этой области явлений. Овладение физической моделью состоит не только в ее индуктивной формулировке на основе обобщения наблюдений, опытных данных и эксперимента, но и в ее дедуктивных применениях. При отборе материала по последнему критерию большое значение имеет актуальность соответствующих вопросов для фундаментального образования современного физика.

Круг явлений, в которых наиболее просто и очевидно проявляются квантово-механические закономерности, определяется в первую очередь их очевидной несовместимостью с классическими представлениями. К этому кругу относятся прежде всего явления, обусловленные волново-корпускулярным дуализмом в движении микрочастиц. Построение модели такого движения привело к формулировке уравнения Шредингера, которое является новым уравнением физики и не может быть «выведено» из ранее известных уравнений. Однако в физике давно было известно, что любые волны описываются соответствующим волновым уравнением. Исторически и логически уравнение Шредингера возникло как уравнение для волн де Бройля. Такой подход к уравнению Шредингера является наиболее простым и естественным в рамках индуктивной формулировки физической модели в курсе общей физики. Однако необходимо со всей возможной полнотой подчеркнуть, что при этом речь идет не о возникновении еще одной новой области физики, которая описывается соответствующим новым дифференциальным уравнением, а о новой области физики, модель которой может быть описана и без дифференциального уравнения Шредингера. С этой точки зрения более целесообразно начинать изложение квантово-механической модели в матричной формулировке, в которой она и была открыта Гейзенбергом. Однако из педагогических соображений более предпочтительно рассматривать матричную формулировку после уравнения Шредингера как представление.

Применение общей теории охватывает анализ широкого круга вопросов квантовой физики. В этом смысле рассмотрение атома водорода и простейших случаев движения микрочастиц следует рассматривать лишь как подготовку к квантово-механическому

анализу более реальных ситуаций, которые изучаются в последующих главах книги.

В гл. 5 дается абстрактная аксиоматическая формулировка основных положений квантовой механики, выходящая за пределы курса и более подробно обсуждаемая в квантовой механике. Этот материал является факультативным и может быть пропущен при чтении без ущерба для понимания остальных разделов книги. Однако для более полного понимания сути квантовой механики и ее принципиального отличия от классической теории эту главу желательно изучить факультативно. Для этого достаточно математической подготовки в объеме стандартного курса линейной алгебры и отчетливого понимания материала, изложенного в первых четырех главах книги.

Автор благодарен академику АН УССР А. И. Ахиезеру и кафедре общей физики МИФИ (зав. кафедрой – проф. А. С. Александров) за внимательное рецензирование рукописи и ценные замечания.

Введение

В предшествующих четырех томах курса дано изложение классической физики. Ее достаточно краткое определение гласит: классической называется физика, в которой роль квантовых закономерностей пренебрежимо мала.

На первый взгляд кажется, что это определение бессодержательно, поскольку оно говорит не о том, чем является классическая физика, а о том, чем она не является. Однако такой взгляд обманчив, потому что существует только единая физика, квантовая по своей сущности, и определение классической физики как той части единой физики, в которой роль квантовых закономерностей пренебрежимо мала, безусловно содержательно. Содержательность такого определения классической физики реализуется лишь после изучения квантовых закономерностей. Поэтому во введении в атомную физику необходимо обсудить основные особенности классической физики без ссылки на квантовые закономерности.

Основными понятиями классической механики являются понятия материального тела, материальной точки, движения материальной точки по определенной траектории и силы как причины тех или иных особенностей движения материальных тел и точек. Хотя классическая физика в современном понимании начинается с Ньютона, основные понятия и представления, на которых она базируется, зародились задолго до него. Они постепенно возникли в человеческом сознании с самых древних времен в процессе практической деятельности человека. Практическая деятельность также свидетельствовала, что все материальные тела имеют протяженность, занимают определенное место в пространстве и располагаются определенным образом друг относительно друга. Эти наиболее общие свойства материальных тел отразились в сознании человека в виде понятия пространства, а математическая формулировка этих свойств была выражена в виде системы геометрических понятий и связей между ними. Практическая деятельность человека также свидетельствовала о том, что окружающий его материальный мир находится в процессе постоянных изменений. Свойство материальных процессов иметь определенную длительность, следовать друг за другом в определенной последовательности и развиваться по этапам и стадиям отразилось в человеческом сознании в виде понятия времени.

Перечисленные выше основные понятия классической механики и понятия пространства и времени явились фундаментом, на котором покоилось развитие всей классической физики до наших дней. В процессе развития уточнялись взаимосвязь этих понятий и сами понятия, но они постоянно были основой классической физики. Наиболее важный результат этого развития состоит в установлении неразрывности связи пространства, времени, материи и движения. В философском плане развитие этих идей нашло свое завершение в

учении диалектического материализма. Для диалектического материализма пространство и время являются формами существования материи и поэтому немыслимы без материи, а движение есть способ существования материи. Материя, пространство, время и движение всегда существуют в неразрывной связи друг с другом.

Механика Аристотеля содержала в себе основные идеи общего подхода к описанию механического движения материальных тел. Эти идеи полностью сохранили свое значение и в механике Ньютона, однако теория движения Аристотеля после примерно двухтысячелетнего господства была заменена теорией Ньютона. Аристотель считал, что все движения материальных тел можно разделить на две категории: «естественные» и «насильственные». «Естественные движения» осуществляются сами по себе, без каких-либо воздействий. Ставить вопрос о причине «естественных движений» бессмысленно. Точнее говоря, на вопрос: почему осуществляется некоторое «естественное движение»? – всегда имеется готовый, не требующий размышлений ответ: потому что это движение естественное, происходящее именно так, а не иначе, без каких-либо внешних воздействий. «Насильственные движения» сами по себе не происходят, а осуществляются под влиянием внешних воздействий, описываемых с помощью понятия силы. На вопрос: почему осуществляется некоторое «насильственное движение»? – ответ гласит: потому что на тело действует сила, под влиянием которой оно движется так, как движется. Естественными Аристотель считал движения легких тел вверх, тяжелых тел вниз и движение небесных тел по небесной сфере. Остальные движения насильственные. Заметим, что если тело покоится в результате невозможности осуществить «естественное движение», то этот покой «насильственный». Например, если тело покоится на горизонтальном столе, то отсутствие его движения по вертикали является «насильственным» и обусловливается наличием соответствующей силы, действующей в вертикальном направлении, а отсутствие его движения по горизонтали обусловливается отсутствием силы, действующей в горизонтальном направлении. Это показывает, что закон движения не может быть положен в основу определения силы, хотя силу и можно находить из закона движения. Это замечание полностью относится и к попыткам использования второго закона Ньютона как определения силы. В механике Аристотеля сила обусловливает скорость тела, а понятие об ускорении отсутствует.

В механике Ньютона «естественным движением» в том смысле, как его понимал Аристотель, является прямолинейное равномерное движение материальной точки. В формулировке первого закона Ньютона устанавливаются условия, при которых это «естественное движение» (инерциальное) осуществляется. Он позволяет выбрать такую систему координат, в которой такие «естественные движения» существуют. Вторым законом Ньютона устанавливается, что сила обусловливает не скорость материальной точки, а ее ускоре-

ние, причем не вообще ускорение, а ускорение в той системе координат, в которой при отсутствии силы скорость тела была бы постоянной, т. е. движение было бы «естественным». Как и в механике Аристотеля, сила учитывает влияние внешних условий на движение тела. Источниками силы являются материальные тела, и, следовательно, сила является количественной мерой взаимодействия материальных тел. Третий закон Ньютона устанавливает, что сила, с которой одно из взаимодействующих тел действует на другое, равна по абсолютной величине, но направлена противоположно силе, с которой это другое тело действует на первое. Вопрос о силах в таком плане в механике Аристотеля не ставился.

Таким образом, теория движения Ньютона является принципиально новым шагом относительно теории Аристотеля. Среди главных новых моментов следует отметить все вопросы, связанные с введением систем координат, включая вопрос о принципе относительности, вопрос о свойствах взаимодействия тел, новое уравнение движения и дальнейшую разработку вопроса о пространстве и времени. Однако основные понятия механики Аристотеля и подход к проблеме движения в механике Ньютона сохранились без существенных изменений.

Следующим крупным шагом явилось создание специальной теории относительности. Ее революционный характер выразился в новом подходе к проблеме пространства и времени. В результате этого неразрывная связь пространства, времени и движения стала основополагающим моментом физической теории. Однако по своему содержанию специальная теория относительности полностью относится к классической физике. В результате создания общей теории относительности неразрывная связь пространства, времени, движения и материи стала основополагающим моментом наиболее общей физической теории. По своему содержанию общая теория относительности, так же как и специальная, полностью относится к классической физике. Теории, в которых существенны закономерности специальной или общей теории относительности, называют релятивистскими. Если в этих теориях несущественны квантовые закономерности, то они полностью относятся к классической физике.

Механика точки Ньютона явилась основой для построения механики совокупностей точек, составляющих материальные тела, среды и т. д. Если движение отдельных точек описывается в соответствии с законами Ньютона, то соответствующая теория относится полностью к классической физике. Во многих случаях в механике тела или среды используется представление о сплошной среде, когда масса считается как бы непрерывно «размазанной» в пространстве, а движение элемента массы в бесконечно малом объеме описывается законами механики точки. Механика сплошных сред при этом условии относится также к классической физике. В связи с этим о механике твердого тела необходимо сделать такое

замечание. Уравнения движения твердого тела включают три уравнения для координат центра масс и три уравнения моментов. Строго говоря, эти шесть уравнений не могут быть выведены только на основании трех законов Ньютона для материальной точки. Для их вывода необходимо использовать дополнительное к законам Ньютона предположение, что силы взаимодействия материальных точек, составляющие твердое тело, центральны. Однако это не изменяет принадлежности механики твердого тела к классической физике.

При анализе движения системы многих реальных точек, каждая из которых движется в соответствии с законами Ньютона, динамическое описание системы неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения. В системах многих частиц возникают новые закономерности движения, обусловленные наличием большого числа частиц в системе, которые называются обычно статистическими. Статистическая физика, элементарными динамическими законами которой являются законы Ньютона, относится к классической физике и называется обычно классической статистической физикой. Следует, однако, отметить, что последовательное и полное обоснование ее возможно лишь с использованием квантовой теории.

Во всех рассмотренных выше разделах классической физики объектом исследования была материя в форме вещества. Другой формой материи, в исследовании которой физика достигла больших успехов, стала полевая форма. Электрические и магнитные явления открыты очень давно, но теория этих явлений развивалась сравнительно медленно и лишь в 60-х годах XIX столетия была завершена созданием теории Максвелла. После этого были открыты электромагнитные волны, которые существуют независимо от породивших их зарядов и токов. Это послужило экспериментальным доказательством самостоятельного существования электромагнитного поля и обосновало представление об электромагнитном поле как о форме существования материи. Движение этой формы материи описывается уравнениями Максвелла. Они представляют закон движения электромагнитного поля и описывают его порождение движущимися зарядами. Действие электромагнитного поля на заряды, носителями которых является материя в корпускулярной форме, описывается силой Лоренца. Основными понятиями, на которых основываются уравнения Максвелла, являются напряженность и индукция электромагнитного поля в точках пространства, изменяющиеся с течением времени, электромагнитное поле, порожденное зарядом, движущимся аналогично материальной точке по определенной траектории, и действующее на заряд. Это показывает, что теория, основанная на уравнениях Максвелла, относится к классической физике, релятивистски инвариантна и полностью относится к релятивистской классической физике.

После открытия полевой формы существования материи в виде

электромагнитных волн и создания электромагнитной теории света появилась реальная возможность решить вопрос о законах взаимопревращения материи в полевой и корпускулярной форме, или, другими словами, решить вопрос о взаимопревращении излучения и вещества. Казалось, что эту задачу можно успешно решить в рамках классической физики, поскольку каждая из этих форм материи хорошо описывается соответствующей классической теорией. Первое указание на недостаточность классической физики для понимания взаимоотношения этих двух форм материи было получено при анализе излучения черного тела, когда необходимо было допустить дискретность актов испускания света. Затем были открыты корпускулярные свойства излучения и волновые свойства электронов и других частиц. Эти открытия показали, что не существует барьера между корпускулярной и полевой формами материи, что эти формы взаимно проникают друг в друга и существуют в диалектическом единстве. Экспериментальное исследование и анализ этого диалектического единства привели к необходимости коренного пересмотра основных представлений классической физики и созданию квантовой теории.

Диалектическое противоречие между полевой и корпускулярной формами материи на уровне мышления выступает как противоречие между непрерывным и дискретным. Анализом этого противоречия занимались философы и ученые на продолжении всей истории интеллектуального развития человечества. Его содержание было выяснено в рамках диалектического метода. В физической реальности это противоречие снимается квантовым объектом, взятым в диалектическом единстве его противоположностей. Создание физической теории такого объекта, получившей название квантовой теории, является не только крупнейшим шагом в развитии физики, но и весьма важным событием в интеллектуальном прогрессе человечества, все последствия которого в настоящее время невозможно предугадать. Это становится очевидным, если вспомнить, что после создания квантовой механики многие даже выдающиеся физики продолжали мыслить в рамках рефлектирующего сознания, которому чуждо понимание отсутствия тождественности между диалектическим единством и наличностью его противоположностей. Об этом свидетельствует появление таких теорий, как теория «скрытых параметров», «волны-пилота» и другие неудавшиеся попытки интерпретации квантовой механики, а также ее различные широко известные «парадоксы». Это показывает, что развитие общефилософских и гносеологических проблем, стимулированных квантовой механикой, является задачей не только физиков. Это развитие обусловливается диалектическим взаимодействием конкретного знания и общефилософских и гносеологических категорий.

В классической физике очень четко конкретизируются и находят свое воплощение философские категории диалектики, а методологические принципы физических исследований имели большое влия-

ние на разработку гносеологических вопросов. В ней полно и всесторонне воплощена сущность взаимного влияния и взаимопроникновения науки и философии. Это обстоятельство имеет большое мировоззренческое значение. Во всех предшествующих четырех томах курса мировоззренческим вопросам уделено должное внимание. Достаточно полное освещение нашло диалектическое единство пространства, времени, движения и материи, что отразилось также и в ряде структурных особенностей курса. В частности, неприемлемо, как это часто делается, раскрывать содержание понятий пространства, времени и движения в рамках кинематики без установления органической связи между ними, а начало изложения вопроса о связи этих понятий с понятием материи откладывать до динамики, когда раскрывается понятие массы. Такой разрыв противоречит самой сущности пространства и времени как форм существования материи, а движения – как способа ее существования. Этот разрыв ликвидируется изложением в самом начале курса физической кинематики, вводящим читателя в круг идей теории относительности, которая дает достаточно ясное воплощение в конкретной науке положения диалектического материализма о неразрывной связи пространства, времени, движения и материи. Суть этого диалектического единства прослеживается и уточняется в последующих разделах курса. Достаточно полное отражение в курсе классической физики находят вопросы всеобщей связи явлений, неуничтожаемости материи и движения, причинности и детерминизма, трактовки законов как форм выражения связи явлений и т. д. Одним словом, в классической физике воплощение в конкретном знании общих философских категорий диалектики столь полно и совершенно, что самым актуальным становится вопрос о характере незавершенности этого конкретного знания и о содержании незавершенности единства конкретного знания с общефилософскими и гносеологическими категориями. Актуальность этого вопроса обусловливается тем, что только незавершенность конкретного знания и его единства с общефилософскими и гносеологическими категориями является источником и движущей силой развития как конкретного знания, так и философских и гносеологических категорий. В рамках классической физики эта незавершенность выступает лишь в потенциальной форме и не составляет действительного отрицания завершенности. Отрицание достигнутой в классической физике завершенности знания и его единства с общефилософскими и гносеологическими категориями осуществляется лишь в рамках квантовой физики и в соответствии с диалектикой отрицания приводит не только к дальнейшему развитию физики, но и дает мощный стимул разработке общефилософских и гносеологических проблем.

1

КОРПУСКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом наблюдаются явления, свидетельствующие о дискретном характере взаимодействия, когда обмен энергией и импульсом между полем излучения и веществом осуществляется порциями излучения, называемыми квантами или фотонами. Понятие фотона не связано с представлением о концентрации энергии и импульса кванта в малом пространственном объеме, который можно обозначить словом «корпускула». Однако дискретный характер взаимодействия становится наглядным при использовании представления о корпускуле и связанных с ней понятий.

1

Фотоэффект

2

Эффвкт Комптона

3

Флуктуации интенсивности светового потока

4

Поляризация фотонов

5

Интерференция фотонов

1. Фотоэффект

Рассматривается первое экспериментальное свидетельство корпускулярных свойств электромагнитного излучения, теоретическое истолкование которых привело к установлению понятия фотона

Открытие фотоэффекта. При генерации электромагнитных волн посредством возбуждения электрических колебаний в открытом контуре с разрядником Г. Герц обнаружил (1887), что длина искры между металлическими электродами разрядника увеличивается, если катод освещается ультрафиолетовым светом. Другими словами, падающий на металлический катод ультрафиолетовый свет облегчает проскакивание искры между катодом и анодом. Это наблюдение положило начало экспериментальным работам В. Гальвакса, А. Столетова, П. Ленарда и др., в которых была выяснена физическая сущность наблюдаемого явления и установлены его основные количественные характеристики. Само явление получило название внешнего фотоэффекта.

Экспериментальные факты. При облучении ультрафиолетовым светом отрицательно заряженного электроскопа (рис. 1, *а*) происходит его разрядка (рис. 1, *б*). Положительно заряженный электроскоп (рис. 2, *а*) при облучении не разряжается (рис. 2, *б*). Это значит, что

при падении света на металлический шарик электроскопа из него удаляется в окружающее пространство отрицательный заряд.

Возможное предположение о том, что при облучении шарику электроскопа передается положительный заряд из окружающего пространства, отвергается результатом опыта с положительно заряженным электроскопом.

Для изучения количественных характеристик этого явления использовалась установка, показанная схематически на рис. 3. В откачанный до высокого вакуума резервуар впаяны металлический катод K и анод $Ан$, между которыми создается регулируемая потенциометром R разность потенциалов, измеряемая вольтметром V. Сила тока, проходящего между катодом и анодом, определяется амперметром A. Через трубку T катод может облучаться светом.

Если облучения катода нет, то и ток между катодом и анодом отсутствует. При наличии облучения возникает электрический ток, сила которого зависит от разности потенциалов, интенсивности светового потока, материала катода и частоты света. Ясно, что существование тока обеспечивается движением отрицательных зарядов, которые покидают поверхность катода под влиянием облучения. Однако природа носителей зарядов не была известна до 1900 г., когда Ленард доказал, что

падающее на катод ультрафиолетовое излучение выбивает из материала катода электроны.

В этом состоит физическое содержание внешнего фотоэффекта, который обычно называют просто фотоэффектом.

Зависимость силы фототока I от частоты ω падающего на катод светового потока при постоянных плотности потока энергии S и разности потенциалов U показана на рис. 4. При частотах меньше $\omega_{гр}$ фототок не возникает. Зависимость $I(U)$ при $S = \text{const}$ и $\omega = \text{const}$ показана на рис. 5. При положительных значениях разности потенциалов электроны ускоряются от катода к аноду, при отрицательных – их ускорение происходит в обратном направлении. При нулевой разности потенциалов имеется

поток электронов от катода к аноду. Это означает, что
выбиваемые из катода электроны покидают поверхность катода с некоторой скоростью и благодаря этому достигают анода.

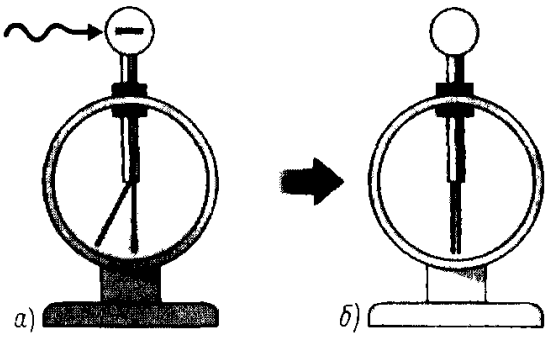
Для их остановки и прекращения фототока необходимо приложить тормозящую разность потенциалов U_0. При увеличении разности потенциалов фототок увеличивается и стремится к току насыщения $I_{нас}$. Ток насыщения является возрастающей функцией плотности светового потока S. Тормозящая разность потенциалов U_0 от плотности светового потока энергии S не зависит. Зависимость $U_0(\omega)$ показана на рис. 6. На рис. 7 ток насыщения $I_{нас}$ представлен как функция от плотности потока энергии S.

При тормозящем потенциале U_0 (см. рис. 5) электроны, покинувшие поверхность катода с максимальной скоростью $v_{макс}$, полностью теряют эту скорость. По закону сохранения энергии,

$$qU_0 = {}^1/_2 m_e v_{макс}^2, \qquad (1.1)$$

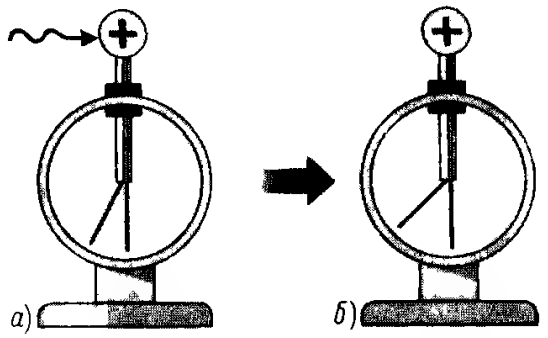
где m_e – масса электрона, q – его заряд. Заметим, что заряд электрона $q = -e$ и тормозящий потенциал U_0 отрицательны, а их произведение qU_0 положительно. Наличие фототока насыщения (см. рис. 5) и прямая пропорциональность силы фототока насыщения $I_{нас}$ плотности светового потока энергии S (рис. 7) свидетельствуют, что
число электронов, выбиваемых из катода в единицу времени, пропорционально плотности светового потока.

Заметим, что U_0 в (1.1) не совпадает с показаниями вольтметра, измеряющего тормозящее напряжение, и отличается от этих показаний на контактную разность потенциалов



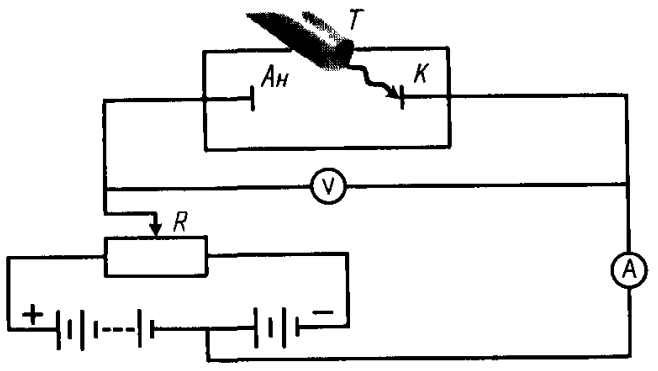
1

При облучении ультрафиолетовым светом отрицательно заряженный металлический шарик разряжается



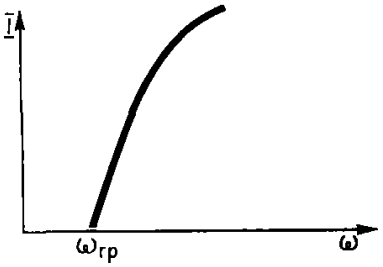
2

При облучении ультрафиолетовым светом положительно заряженный шарик сохраняет свой заряд



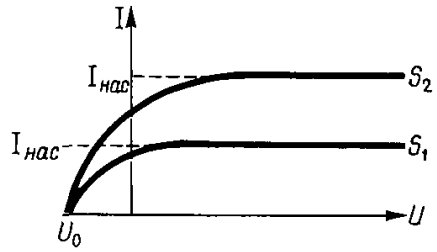
3

Схема установки для экспериментального исследования законов фотоэффекта



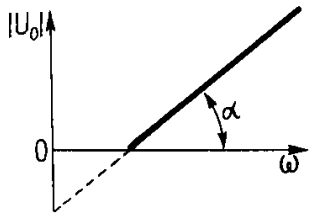
4

Зависимость силы фототока I от частоты ω при S = const и U = const



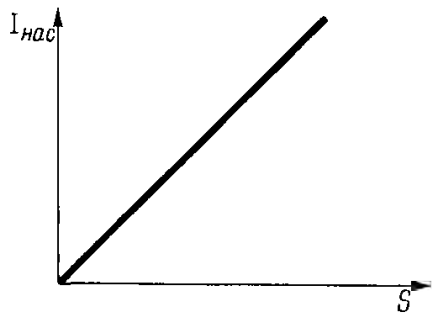
5

Зависимость силы фототока I от разности потенциалов U при S = const и ω = const



6

Зависимость тормозящей разности потенциалов U_0 от частоты ω



7

Зависимость тока насыщения $I_{нас}$ от плотности светового потока S

между материалами анода и катода. Это обстоятельство необходимо учесть при количественном анализе явления.

Экспериментальные закономерности, выраженные графиками на рис. 4–7, можно сформулировать в виде законов внешнего фотоэффекта:

1. Существует граничная частота света $\omega_{гр}$, ниже которой для данного материала катода фотоэффект отсутствует, независимо от плотности светового потока энергии и продолжительности облучения катода (см. рис. 4).

2. Электроны покидают поверхность катода с энергиями от нуля до максимальной $^1/_2 m_e v^2_{макс}$, которая не зависит от плотности светового потока энергии [см. рис. 5, (1.1)] и линейно зависит от частоты (см. рис. 6).

3. При фиксированной частоте излучения число электронов, выбитых из катода в единицу времени, прямо пропорционально плотности светового потока энергии [см рис. 7, 5, (1 1)]

Было предпринято также изучение времени запаздывания появления фототока относительно начала облучения катода световым потоком. Какого-либо запаздывания обнаружить не удалось В первоначальных опытах было показано, что время запаздывания меньше 10^{-4} с. Позднейшие измерения доказали, что это запаздывание меньше 10^{-9} с.

Противоречие законов фотоэффекта представлениям классической физики. Законы фотоэффекта находятся в резком противоречии с классическими представлениями о волновой природе света. В рамках волновых представлений о свете качественно фотоэффект может быть объяснен следующим образом. Электрический вектор электромагнитной волны ускоряет электроны в материале катода.

Благодаря этому электроны в металле начинают «раскачиваться», амплитуда их вынужденных колебаний возрастает. При достижении достаточно большой энергии электрон покидает катод, т. е. происходит внешний фотоэффект. Однако объяснить количественные закономерности фотоэффекта оказалось невозможно. Амплитуда вынужденных колебаний электрона в волновой картине излучения пропорциональна амплитуде колебаний вектора напряженности электрического поля падающей на катод электромагнитной волны. Плотность светового потока энергии прямо пропорциональна квадрату амплитуды колебаний напряженности электрического поля волны. Следовательно, максимальная скорость покидающих катод фотоэлектронов должна увеличиваться с возрастанием плотности светового потока энергии. В действительности же скорость фотоэлектронов не зависит от нее. Не согласуется также с волновыми представлениями очень малое время запаздывания в фотоэффекте. Время запаздывания, которое дают расчеты, оказывается во много раз большим экспериментальной верхней оценки времени запаздывания. Наличие граничной частоты фотоэффекта также несовместимо с волновыми представлениями.

Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта. М. Планк для теоретического вывода предложенной им формулы излучения черного тела (см. § 11) вынужден был предположить (1900), что энергия атомов, испускающих и поглощающих электромагнитную энергию, может иметь лишь дискретный набор значений. Разность между соседними значениями энергии в этом дискретном наборе равна $\hbar\omega$ ($\hbar$ – постоянная, ω – круговая частота, входящая в формулу Планка). При этом вопрос об энергетической структуре электромагнитного излучения Планком не рассматривался.

Для объяснения фотоэффекта Эйнштейн предположил (1905), что поток энергии световой волны не является непрерывным, а представляет собой поток дискретных порций энергии, называемых квантами или фотонами

Энергия фотона, соответствующая свету с частотой ω, равна

$$E = \hbar\omega, \qquad (1.2)$$

где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Фотон, столкнувшись с электроном в металле, передает ему всю свою энергию (1.2). При столкновении фотона со свободным электроном передача последнему всей энергии фотона невозможна (см. § 2). В металле электроны, обеспечивающие электропроводность, называются свободными, однако они взаимодействуют между собой и другими электрическими зарядами кристаллической решетки. Поэтому они в динамическом смысле связаны и могут полностью поглотить всю энергию фотона. Если эта энергия достаточно велика, то электрон может преодолеть удерживающие его в металле силы и

** **Фотоэффект не являвтся прямым свидвтвльством корпускулярных свойств сввта Корпускулярныв свойства сввта обнаруживаются в рвзультатв анализа всвй совокупности экспвримвнтально открытых законов фотоэффвкта Нвсовмвстимость законов фотоэффвкта с кпассичвскими првдставлвниями о свойствах элвктромагнитных волн проявлявтся нв при качвствввнном, а при количвствввнном подходв к вго анализу.**

* Чем определяется числовое значение граничной частоты?
Почему максимальная энергия электронов, покидающих катод не зависит от плотности потока энергии падающего на него излучения?
Как можно качественно в волновой картинв излучения объяснить фотоэффект?

выйти из металла. Естественно, что в этом процессе соблюдается закон сохранения энергии, который можно записать в виде

$$\hbar\omega = A + {}^1/_2 m_e v_{\text{макс}}^2, \qquad (1.3)$$

где ${}^1/_2 m_e v_{\text{макс}}^2$ – максимальная кинетическая энергия электрона непосредственно после преодоления сил, удерживающих его в объеме металла, и выхода за пределы объема; A – работа выхода (работа, совершенная электроном для преодоления сил, удерживающих его в объеме металла). Соотношение (1.3) называется *уравнением Эйнштейна для фотоэффекта.*

Уравнения (1.2) и (1 3) полностью объясняют все особенности фотоэффекта.

Плотность светового потока энергии прямо пропорциональна плотности потока фотонов, т. е. числу фотонов, проходящих 1 м^2 поперечного сечения потока за 1 с. Число выбитых в единицу времени электронов прямо пропорционально плотности потока фотонов. Отсюда следует, что число электронов, покинувших объем металла в единицу времени, прямо пропорционально плотности светового потока (третий закон фотоэффекта). Кинетическая энергия фотоэлектрона по уравнению (1.3) зависит только от энергии фотона, выбившего электрон из катода, и не зависит от того, сколько других фотонов столкнулось с другими электронами, т. е. не зависит от плотности светового потока энергии (второй закон фотоэффекта). Из (1.3) также видно, что при энергии падающего фотона, меньшей работы выхода электрона из металла, фотоэффект невоможен. Этим объясняется наличие красной границы в фотоэффекте (первый закон фотоэффекта). Граничная частота $\omega_{\text{гр}}$ измеряется экспериментально, а работа выхода вычисляется с помощью уравнения (1 3) при $v_{\text{макс}} = 0$:

$$A = \hbar\omega_{\text{гр}}. \qquad (1.4)$$

Работа выхода различна для различных металлов и составляет обычно несколько электрон-вольт. Например, красная граница фотоэффекта (в длинах волн) равна для калия, натрия и меди 551; 543 и 277 нм, что соответствует работам выхода 2,25; 2,28 и 4,48 эВ. Время запаздывания при фотоэффекте на основании изложенных представлений равно времени движения электронов до поверхности металла после столкновения с фотоном, т е. чрезвычайно мало и находится в согласии с экспериментом. Если бы фотоэффект объяснялся постепенной «раскачкой» электронов электрическим полем волны, то время запаздывания было бы чрезвычайно большим. Для того чтобы преодолеть силы, удерживающие его в металле, электрон должен накопить энергию, равную работе выхода A Если средняя плотность потока энергии световой волны $\langle S \rangle$, а эффективная площадь, на которой поглощается энергия световой волны, сообщаемая электрону, $\sigma_{\text{эф}}$, то в течение времени Δt электрону сообщается энергия $\sigma_{\text{эф}} \langle S \rangle \Delta t$ и, следовательно, время запаздывания равно $\Delta t \approx \text{A}/(\sigma_{\text{эф}} \langle S \rangle)$. Эффективная площадь $\sigma_{\text{эф}}$ имеет порядок квадрата атомных размеров. Для условий эксперимента A и $\langle S \rangle$ имеют такие значения, что время запаздывания оказывается чрезвычайно большим. Например, для $A = 1$ эВ, $\sigma_{\text{эф}} = 10^{-20}$ м$^{-2}$, $\langle S \rangle = 10^{-3}$ Вт/м^2 получаем $\Delta t \approx 10^4$ с.

Милликен Р. Э. (1868–1953) провел (1914–1916) тщательные измерения фотоэффекта и с большой точностью подтвердил справедливость уравнения (1.3). Уравнение (1.1) с уче-

том (1.3) и (1.4) записывается в виде $|U_0| = (\hbar/e)(\omega - \omega_{кр})$, где $e = 1{,}60 \times \times 10^{-19}$ Кл - элементарный заряд. Именно эта линейная зависимость $|U_0|$ от ω, показанная на рис 6, явилась предметом исследований Милликена и использовалась им для определения $\hbar = e|U_0|/(\omega - \omega_{кр})$. Было получено наиболее точное для того времени значение постоянной Планка $h = 2\pi\hbar = 6{,}56 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Внутренний и ядерный фотоэффекты. Во внешнем фотоэффекте энергия фотона передается электронам, составляющим в металле электронный газ. Однако может случиться, что фотон передает энергию электрону, связанному с атомом металла, и вырывает его из атома. Электрон становится свободным электроном внутри твердого тела, способным участвовать в образовании электрического тока. Такое явление называется *внутренним фотоэффектом.*

Ядерным фотоэффектом называется явление поглощения очень коротковолнового излучения (рентгеновского или γ-излучения) ядрами атома, в результате которого происходит вылет нуклонов (протонов и нейтронов) из ядер

Импульс фотона. Пусть на тело перпендикулярно его поверхности падает световой поток волн с частотой ω, который поглощается телом В классической электродинамике показано, что
давление света на поверхность тела равно объемной плотности электромагнитной энергии w.

Поскольку каждый фотон несет энергию $\hbar\omega$, концентрация фотонов равна $w/(\hbar\omega)$. Фотоны движутся к поверхности тела по нормали со скоростью c Следовательно, число фотонов, падающих в единицу времени на единицу поверхности тела, равно $cw/(\hbar\omega)$. Универсальный характер соотношения между массой и энергией позволяет заключить, что,
обладая энергией, фотон должен обладать также и массой, а поскольку он движется, он должен иметь также и определенный импульс.

Следовательно, при поглощении фотонов телу передается их импульс, а следовательно, возникает сила давления на поверхность тела.

При падении фотонов на поверхность по нормали давление равно суммарному импульсу фотонов, поглощенных в единицу времени поверхностью единичной площади. Этот суммарный импульс $pcw/(\hbar\omega)$, если p – импульс отдельного фотона Поскольку давление равно объемной плотности энергии w, получаем уравнение для определения импульса фотона

$$pcw/(\hbar\omega) = w, \qquad (1.5)$$

из которого следует, что

$$p = \hbar\omega/c = \hbar k, \qquad (1.6)$$

где $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ – волновое число,

Эйнштейн Альберт (1879 1955)
Один из основателей современной физики Родился в Германии, с 1893 г жил в Швейцарии, с 1914 г – в Германии, в 1933 г эмигрировал в США Один из создателей частной теории относительности Основоположник общей теории относительности Автор фундаментальных трудов по квантовой теории света (установил понятие фотона, законы фотоэффекта, предсказал индуцированное излучение) Развил молекулярно-статистическую теорию броуновского движения и внес вклад в квантовую статистику

$\lambda = cT = 2\pi c/\omega$ – длина волны, $T = 2\pi/\omega$ – период.

Равенство (1.6) можно также получить непосредственно, пользуясь соотношением между массой и энергией. Поскольку энергия фотона задается формулой (1.2), его инертная масса равна $m = E/c^2 = \hbar\omega/c^2$ и, следовательно, импульс выражается в виде $p = mc = \hbar\omega/c$. Заметим, что фотон не может покоиться, и поэтому речь идет о массе фотона, движущегося со скоростью света. Масса же покоя фотона равна нулю.

Поскольку импульс – векторная величина, соотношение (1.6) принимает вид

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \qquad (1.7)$$

где $\mathbf{k}$ – волновой вектор, по направлению совпадающий с нормалью к фронту волны, а по модулю равный волновому числу.

Селективный фотоэффект. Рассмотренные явления обусловливают корпускулярные свойства электромагнитных волн. Однако при определенных условиях в фотоэффекте, называемом *селективным*, проявляется наличие волновых свойств фотонов (см. § 4).

2. Эффект Комптона

Обсуждается экспериментальное доказательство правильности формул, связывающих энергию и импульс фотона с частотой и волновым вектором электромагнитных волн

Томсоновское рассеяние. После открытия (1895) В. К. Рентгеном (1845–1923) электромагнитного излучения большой частоты (рентгеновские лучи) возник вопрос об их рассеянии в веществе. В то время была общепринятой модель строения атома, предложенная Дж Дж. Томсоном (1856–1940). Атом представлялся в виде непрерывного размазанного в небольшом объеме положительного заряда с вкрапленными в него точечными электронами (в целом атом электрически нейтрален). Под влиянием напряженности электрического поля падающей на атом световой волны электроны приобретают колебательное движение с частотой волны и сами становятся источником вторичного излучения, называемого *рассеянным*.

Частота рассеянного излучения равна частоте падающего на атом излучения

Такое рассеяние теоретически исследовано Дж. Дж. Томсоном (1900) и получило название томсоновского.

Рассеяние света на изолированном свободном электроне в рамках классической электродинамики также является томсоновским. Пусть в положительном направлении оси Z распространяется электромагнитная волна, напряженность $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cos \omega t$ электрического поля которой коллинеарна оси X (рис. 8). При нерелятивистской скорости движения электрона можно пренебречь его взаимодействием с магнитным полем световой волны и записать уравнение движения в виде

$$m_e x = q\mathscr{E} = q\mathscr{E}_0 \cos \omega t, \qquad (2\,1)$$

где m_e и $q = -e$ – масса покоя и заряд электрона (отрицательный), $\mathscr{E}_0$ и ω – амплитуда напряженности электрического поля волны и частота волны; точками обозначаются производные по времени. Плотность потока энергии электромагнитных волн равна

$$S = c\varepsilon_0 \mathscr{E}^2, \qquad (2.2)$$

а мощность излучения электромагнитной энергии точечным зарядом q, движущимся с ускорением $\dot{x}$, определяется по формуле

$$P = \frac{1}{6\pi\varepsilon_0}\frac{q^2}{c^3}(x)^2. \qquad (2.3)$$

Подставляя $\dot{x} = q\mathscr{E}/m_e$ из (2.1) в (2.3) и выражая $\mathscr{E}^2$ через S по равенству (2.2), запишем (2.3) в виде

$$P = 8\pi r_0^2 S/3, \qquad (2\,4)$$

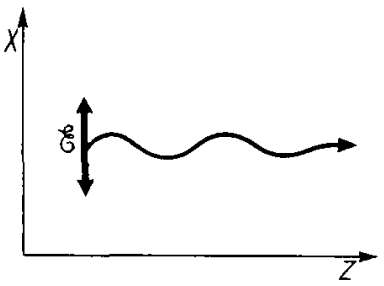
где $r_0 = e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_e c^2)$ – классический радиус электрона, значение которого получено из представления о том, что вся энергия покоя электрона $m_e c^2$ имеет электромагнитное происхождение и равна энергии $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_0)$ электромагнитного поля заряда e, распределенного по сфере радиуса r_0, т. е. из равенства $m_e c^2 = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_0)$. Мощность P в (2.4) – энергия, рассеянная в единицу времени электроном из потока электромагнитной энергии падающей волны. Поскольку S – плотность потока энергии, из (2.4) заключаем, что

$$\sigma = 8\pi r_0^2/3 = 6{,}65\ 10^{-29}\ \text{м}^2 \qquad (2.5)$$

представляет эффективную площадь, при попадании на которую электромагнитная волна полностью рассеивается.

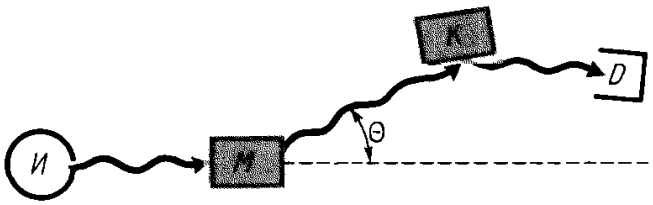
Эта площадь называется поперечным сечением томсоновского рассеяния на свободном электроне Видно, что оно не зависит от длины падающей на электрон волны.

Длина волны рентгеновского излучения порядка размеров атомов, а их частота много больше собственных частот колебаний электронов в атомах. Поэтому рассеяние рентгеновского излучения на атомах сводится к рассеянию на отдельных электронах атомов, а поперечное сечение рассеяния на атоме является просто суммой поперечных сечений (2.5) рассеяния на электронах, входящих в атом ($\sigma_a = \sigma Z$, где Z – порядковый номер элемента), и не зависит от длины волны рентгеновского излучения. Это позволило в свое время определить число электронов в атоме



8

К расчету томсоновского рассеяния света свободным электроном

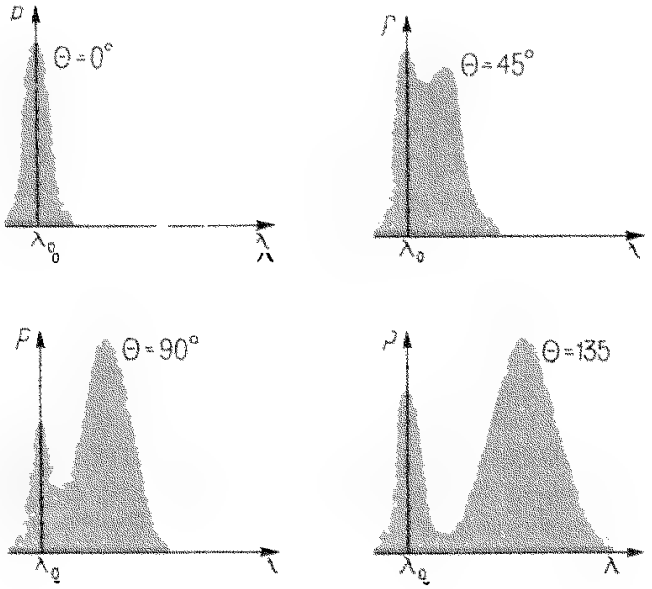


9

Схема экспериментальной установки Комптона

Рассеяние рентгеновских лучей на атоме (томсоновское) отличается от рассеяния видимого света (рэлеевского), которое зависит от частоты излучения

Опыты Баркла. Баркла экспериментально изучал (1909) томсоновское рассеяние рентгеновских лучей. Его интересовало распределение интенсивности рассеянного излучения по различным направлениям. Теоретически оно было хорошо известно как распределение интенсивности излучения линейного осциллятора. Баркла нашел хорошее согласие результатов своих экспериментов с предсказаниями теории для достаточно «мягкого» рентгеновского излучения. Однако для «жесткого» рентгеновского излучения Баркла отметил качественное несогласие экспериментальных результатов с теорией. В то время не существовало методов измерения дли-



10

Зависимость интенсивности рассеяния P в различных направлениях от длины волны

ны волны рентгеновского излучения М. фон Лауэ (1912) и несколько позднее В. Л Брэгг разработали такой метод измерения на основе изучения дифракции рентгеновских лучей на кристалле и открыли путь к опытам Комптона.

Опыты Комптона. А. Х. Комптон изучал (1922–1923) не только распределение интенсивности рассеянного излучения в зависимости от направления, но и измерил длины волн этого излучения. Схема экспериментальной установки Комптона показана на рис. 9 Почти монохроматическое рентгеновское излучение с длиной волны λ_0 от источника $И$ направлялось на графитовую мишень M, которая рассеивала излучение по различным направлениям В направлении угла θ с помощью кристалла K и детектора D измерялись как интенсивность, так и длина волны рассеянного излучения. Результаты этих экспериментов для некоторых направлений рассеяния показаны схематически на рис. 10. Видно, что при углах θ, отличных от нуля, в рассеянном излучении наряду с длиной волны λ_0 присутствует вторая компонента излучения с длиной волны $\lambda > \lambda_0$.

Появление в рассеянном излучении длины волны, отличной от длины волны рассеиваемого излучения, получило название эффекта Комптона Комптоном было показано, что изменение длины волны $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ пропорционально $\sin^2(\theta/2)$ и не зависит от λ_0, а коэффициент пропорциональности равен $0{,}048 \cdot 10^{-10}$ м, т. е. формула, описывающая эффект Комптона, имеет вид

$$\Delta\lambda = 0{,}048\ 10^{-10} \sin^2(\theta/2)\ \text{м} \qquad (2\,6)$$

Рассеяние света с корпускулярной точки зрения. Если считать, что свет состоит из фотонов, каждый из которых несет энергию $\hbar\omega$ и импульс $\hbar\mathbf{k}$, то картина рассеяния света электронами сводится к столкновению между фотонами и электронами. Свободный электрон не может поглотить или испустить фотон, потому что при этом не могут быть одновременно соблюдены законы сохранения энергии и импульса.

В результате столкновения фотон

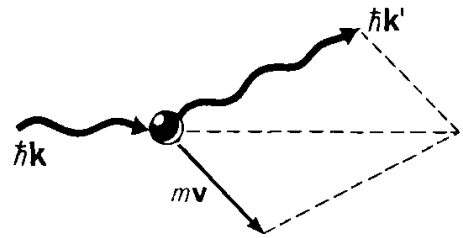
** Эффект Комптона состоит в изменении частоты изпучения при его рассеянии на свободных эпектронах Рассеяние изпучения на свободных эпектронах по своему физическому содержанию сводится к стопкновению фотонов с эпектронами. Эффект Комптона явпяется экспериментапьным доказатепьством напичия у фотона импупьса.

* Почему эффект Комптона удается набпюдать лишь в опытах с рентгеновским иэлучением? Почему в рассеянном иэлучении наблюдается несмещенная частота?
Почему при рассеянии высокоэнергетических γ-квантов несмещенной частоты не набпюдается?
Иэложите принципиапьную схему набпюдения индивидуапьных актов столкновения фотонов с электронами

изменяет не только направление своего движения, но и частоту, так как часть своей энергии он при столкновении передает электрону. Следовательно,
энергия фотона при столкновении уменьшается, а длина волны увеличивается.

Этот эффект можно экспериментально измерить лишь для достаточно коротких длин волн, лежащих примерно в рентгеновском диапазоне. Кванты рентгеновского излучения обладают очень большими энергиями и импульсами по сравнению с энергиями и импульсами фотонов видимого света. В результате столкновения с квантами рентгеновского излучения электрон приобретает очень большие импульсы и при математическом расчете необходимо пользоваться релятивистскими формулами зависимости массы от скорости.

Расчет эффекта Комптона. Схема столкновения фотона с электроном изображена на рис. 11. До столкновения электрон считается покоящимся. Импульс налетающего на электрон фотона равен $\hbar\mathbf{k}$. В результате столкновения электрон приобретает импульс $m\mathbf{v}$, а импульс рассеянного фотона равен $\hbar\mathbf{k}'$.



11

К выводу формулы эффекта Комптона

Законы сохранения импульса и энергии при столкновении записываются следующим образом:

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + m\mathbf{v}, \tag{2.7}$$

$$\hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + mc^2, \tag{2.8}$$

где $m_e c^2$ – энергия покоя электрона, $mc^2 = m_e c^2/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ – полная энергия электрона после столкновения.

Принимая во внимание, что $k = \omega/c$, $k' = \omega'/c$, после несложных алгебраических преобразований из (2.7) и (2.8) получаем

$$m_e c^2(\omega - \omega') = \hbar\omega\omega'(1 - \cos\theta). \tag{2.9}$$

Так как $\omega = 2\pi c/\lambda_0$, $\omega' = 2\pi c/\lambda$, то

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{2\pi c} = \frac{\hbar}{m_e c^2}(1 - \cos\theta), \tag{2.10}$$

где $\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda$ – изменение длины волны при столкновении. Окончательно

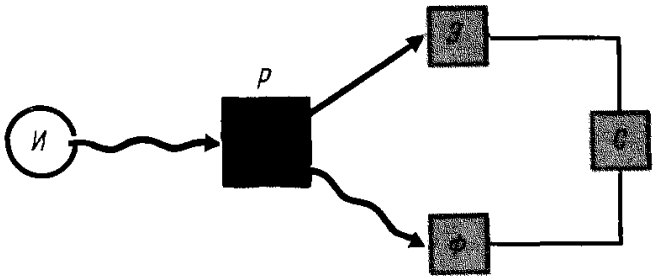
$$\Delta\lambda = [4\pi\hbar/(m_e c)]\sin^2(\theta/2) = 2\lambda_c \sin^2(\theta/2), \tag{2.11}$$

где

$$\lambda_c = 2\pi\hbar/(m_e c) = 0{,}024 \cdot 10^{-10}\ \text{м} \tag{2.12}$$

– комптоновская длина волны электрона. Она значительно меньше длин волн рентгеновского излучения. Формула (2.11) великолепно согласуется с экспериментальными результатами Комптона (2.6). Это доказывает правильность представлений о корпускулярных свойствах электромагнитных

Комптон Артур Холли
(1892–1962)
Американский физик
Открыл Комптон-эффект, доказав наличие импульса у отдельного фотона



12

Схема опыта Боте и Гейгера

волн и их количественном описании с помощью формул (1.2) и (1.7).

В своих экспериментах Комптон обнаружил также, что некоторая часть рассеяния происходит без изменения длины волны (см. рис. 10). Это объясняется тем, что большинство фотонов рассеивается в результате столкновения с внешними электронами атомов, которые связаны очень слабо с атомом и ведут себя при столкновении как свободные электроны. Для них справедлива формула (2.11). Однако некоторая часть фотонов проникает в глубь атомов и сталкивается с внутренними электронами, которые очень сильно связаны с атомом, что эквивалентно столкновению фотона не со свободным электроном, а с атомом Формула (2.11) остается справедливой и для этого случая, но под m_e надо понимать не массу электрона, а массу атома, которая в тысячи раз больше массы электрона. Следовательно, изменение длины волны при столкновении в тысячи раз меньше, т. е. его практически нет Этим объясняется присутствие в рассеянном излучении несмещенной компоненты.

Этим же объясняется отсутствие эффекта Комптона для видимого света Энергия фотонов видимого света мала даже по сравнению с энергией связи внешних электронов атома, и столкновение происходит с целым атомом без изменения длины волны фотона. Если наблюдать эффект Комптона для γ-квантов, энергия которых существенно больше энергии фотонов рентгеновского излучения, то в рассеянии наблюдается только смещенная компонента, потому что энергия γ-квантов очень велика по сравнению с энергией связи любого электрона атома

Наблюдение индивидуальных актов столкновения. В опытах Комптона индивидуальные акты столкновения фотона с электроном не наблюдались, а изучался лишь совокупный результат столкновений фотонов с электронами. Однако уже в 1923 г Боте и Вильсон наблюдали электроны отдачи от индивидуального акта столкновения фотона с электроном. В 1925 г. Боте и Гейгер доказали, что электрон отдачи и рассеянный фотон появляются одновременно (рис. 12). Счетчики фотонов *Ф* и электронов *Э* устанавливаются симметрично относительно рассеивателя *Р*, в котором под действием излучения *И* происходит Комптон-эффект. Счетчики *Ф* и *Э* включены в схему *С* совпадений, т. е. в электрическую схему, которая позволяет фиксировать лишь те случаи, когда фотон и электрон в соответствующих счетчиках появляются одновременно. Результат эксперимента показал, что
число одновременных фиксаций электрона и фотона в счетчиках много больше того, которое можно было бы ожидать при некоррелированном по времени появлении электрона и фотона.

Так было достоверно доказано существование индивидуального столкновения фотона с электроном. В том же 1925 г. Комптон и Саймон с помощью камеры Вильсона измеряли

углы между направлением движения электрона отдачи и фотона. Электрон отдачи в камере Вильсона оставляет заметный след, но рассеянный фотон никакого следа не оставляет. Однако если он будет поглощен другим атомом с испусканием фотоэлектрона, то след последнего хорошо виден в камере. Прямая линия, соединяющая точку возникновения электрона отдачи и фотоэлектрона, принимается за траекторию фотона. Поскольку идентифицировать фотоэлектрон и электрон отдачи абсолютно достоверно нельзя, для получения надежных результатов необходимо было использовать большой статистический материал.

Анализ углов разлета надежно подтвердил применимость законов сохранения к индивидуальным актам столкновения. В 1927 г. была непосредственно измерена энергия электронов отдачи, которая оказалась в полном согласии с предсказаниями теории эффекта Комптона.

3. Флуктуации интенсивности светового потока

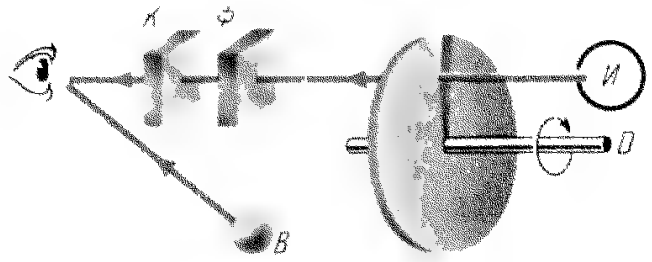
Анализируются эксперименты, свидетельствующие о независимости друг от друга поведения отдельных фотонов в световом потоке

Флуктуации интенсивности светового потока. Поскольку в световом потоке энергия распределена не равномерно в пространстве, а переносится отдельными фотонами, она и по времени должна восприниматься дискретными порциями. Однако концентрация фотонов при обычных условиях столь велика, что световой поток воспринимается как непрерывный поток энергии. Как и во всякой другой статистической системе, флуктуации макроскопических величин уменьшаются при убывании числа частиц системы. Следовательно,
при достаточном уменьшении интенсивности светового потока можно надеяться обнаружить флуктуации интенсивности как следствие флуктуаций концентрации фотонов в световом потоке.

Изучение этих флуктуаций не только демонстрирует существование фотонов, но и позволяет исследовать их статистические свойства. Такие опыты были проведены С. И. Вавиловым (1891–1951).

Опыты Вавилова. Флуктуации интенсивности светового потока в опытах Вавилова регистрировались непосредственно человеческим глазом, обладающим чрезвычайно большой чувствительностью Поэтому необходимо сделать несколько замечаний о возникновении зрительного ощущения. Оно возникает при попадании света на сетчатую оболочку глаза. В сетчатке глаза имеются воспринимающие элементы двух типов: колбочки и палочки. Колбочки в основном сосредоточены в областях сетчатой оболочки вблизи оптической оси глаза и обеспечивают цветовое зрение. Палочки же сосредоточены главным образом в периферических областях сетчатой оболочки глаза, дальше от оптической оси, и обеспечивают серое периферическое или сумеречное зрение, которое не различает цветов. Однако чувствительность палочек во много раз больше, чем чувствительность колбочек.

Человеческий глаз имеет определенный порог чувствительности. Это означает, что если на определенный участок сетчатой оболочки глаза попадают вспышки света с определенной длиной волны и определенной продолжительности, то существует некоторое минимальное число фотонов во вспышке, которое глаз еще



13

Схема опытов Вавилова

воспринимает как вспышку и ниже которого глаз не ощущает вспышки. Это число фотонов и определяет порог чувствительности глаза для данных условий.

Если в последовательности вспышек в среднем имеется число фотонов, существенно большее порога чувствительности, так что в результате флуктуаций оно не становится меньшим порога чувствительности, то глаз будет фиксировать каждую вспышку. Однако если в глаз направляются вспышки, в которых среднее число фотонов находится на пороге чувствительности глаза, то вспышки, в которых число фотонов больше порога чувствительности, будут зафиксированы глазом, а вспышки, в которых число фотонов меньше порога чувствительности, не будут замечены. Следовательно, при наблюдении вспышек вблизи порога чувствительности глаза можно непосредственно глазом зафиксировать флуктуации числа фотонов во вспышках. Вавиловым было установлено, что порог чувствительности глаза в области сумеречного зрения составляет от нескольких десятков фотонов до нескольких сотен, испытывая значительные колебания для различных наблюдателей.

Свет от источника *И* в опытах Вавилова (рис. 13) проходит через отверстие в диске *D* и попадает в фильтр *Ф*, который пропускает лишь волны с определенной длиной волны (в опытах использовался зеленый свет). Затем, пройдя через коллиматор *К*, свет попадает в глаз. Кроме того, на пути света поставлен фильтр, не изображенный на схеме, с помощью которого можно непрерывно изменять интенсивность света. Глаз фокусируется на источник *В* слабого света. Благодаря этому луч света, проходящий через отверстие диска, попадает на периферический участок сетчатой оболочки глаза. Диск *D* с помощью двигателя вращается с частотой 1 об/с. Форма и площадь отверстия в диске таковы, что свет может проходить в него в течение $^1/_{10}$ времени оборота диска, а в течение 0,9 времени оборота свет в глаз не попадает и глаз отдыхает. Таким образом, при вращении диска создается последовательность вспышек длительностью 0,1 с с интервалами 0,9 с между вспышками

В момент возникновения зрительного ощущения вспышки наблюдатель нажатием ключа делает отметку на движущейся ленте хронографа. На той же ленте отмечаются периоды времени прохождения отверстия диска перед глазом наблюдателя. Сопоставляя отметки вспышек на ленте, сделанные наблюдателем, с отметками периодов прохождения отверстия перед глазом наблюдателя, можно определить, возникает или нет зрительное ощущение вспышки.

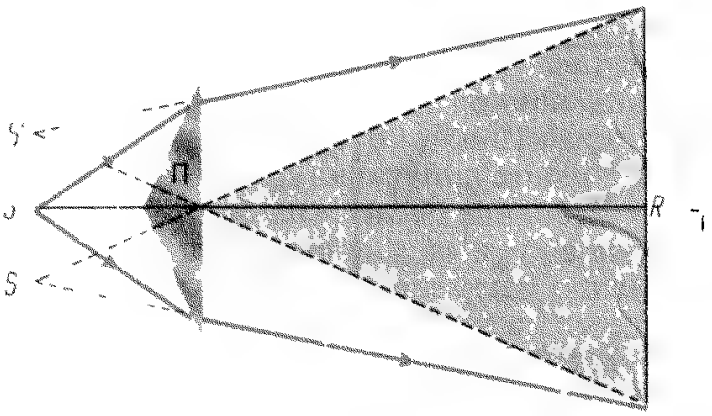
Вначале, когда яркость вспышек

** **Независимость флуктуаций интенсивности во взаимно когерентных волнах свидетельствует о корпускулярной природе излучения Независимость флуктуаций интенсивности в обыкновенном и необыкновенном пучах, вышедших из двоякопреломляющей призмы, свидетельствует о том, что понятие поляризации относится к отдельному фотону**

* Почему для исследования флуктуации концентрации фотонов необходимо пользоваться малыми плотностями потоков энергии?

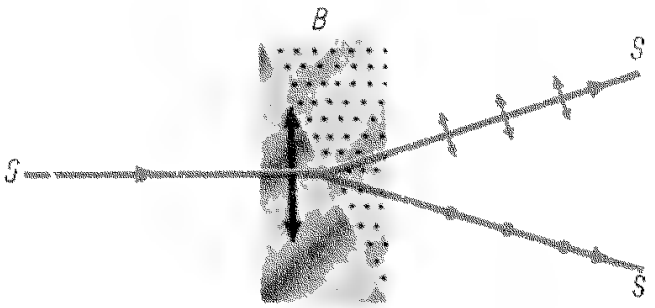
не очень мала, наблюдатель отмечает каждую вспышку. При уменьшении яркости наступает такая стадия, когда соответствие между вспышками, отмечаемыми наблюдателем, и периодами времени прохождения отверстия диска перед глазом наблюдателя нарушается – наблюдатель отмечает не все вспышки. Это означает, что в некоторых вспышках число фотонов ниже порога чувствительности, а в некоторых – выше. Математическая обработка полученного из наблюдений материала позволила установить, что в этих опытах действительно наблюдаются статистические флуктуации числа фотонов в отдельных вспышках светового потока.

Флуктуации интенсивности во взаимно когерентных волнах. С помощью описанной методики Вавиловым были исследованы флуктуации интенсивности во взаимно когерентных волнах. Волна от источника S (рис. 14) бипризмой Френеля $П$ разделяется на две взаимно когерентные волны. На экране R в области пересечения волн возникает интерференционная картина, наличие которой свидетельствует о взаимной когерентности волн, т. е. о существовании постоянных фазовых соотношений между ними. Здесь мы не принимаем во внимание некоторые тонкости, связанные с частичной когерентностью волн, поскольку это не вносит ничего существенного в принципиальную сторону обсуждаемого вопроса. Вне области пересечения волн (на рис. 14 вне закрашенной области) интерференционная картина не образуется и можно наблюдать неинтерферирующее излучение от мнимых источников S' и S''. Вспышки излучения источника S бипризмой Френеля трансформируются во вспышки взаимно когерентных излучений мнимых источников S' и S''. Методикой Вавилова можно изучить флуктуации числа фотонов во вспышках каждого из источников и корреляцию этих флуктуаций между собой. Эти исследования показали, что флуктуации числа фотонов во взаимно когерентных вспышках излучения происходят независимо друг от друга.



14

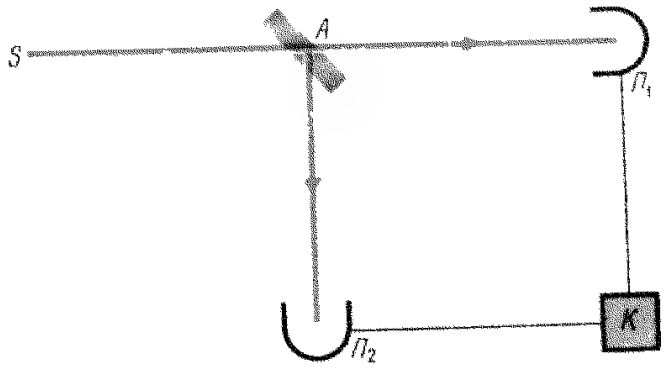
Схема получения взаимно когерентных волн делением волнового фронта с помощью бипризмы Френеля



15

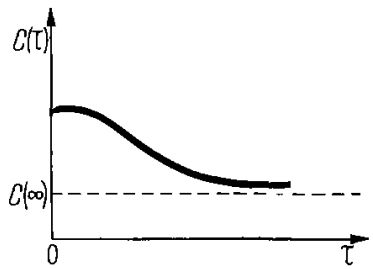
Схема получения поляризованных лучей с помощью призмы Волластона

Флуктуации интенсивности в поляризованных лучах. Другой важный опыт Вавилова касался флуктуаций в поляризованных лучах. Луч света S, проходя сквозь призму Волластона B (рис. 15), распадается на два луча S' и S'', которые линейно поляризованы в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Исследуя флуктуации чис-



16

Схема опыта Брауна и Твисса



17

Зависимость корреляции интенсивности потоков $G(\tau)$

ла фотонов в лучах S' и S'', Вавилов показал, что эти флуктуации происходят независимо друг от друга.

Это означает, что понятие поляризации относится к отдельному фотону, а процесс поляризации состоит в том, что некоторый фотон в луче S, пройдя призму Волластона, движется дальше либо в луче S', либо в луче S'', приобретая соответствующую поляризацию.

Опыт Брауна и Твисса. В опыте была количественно исследована корреляция флуктуаций интенсивности в световом пучке вдоль направления его распространения. Световой пучок S (рис. 16) разделяется полупрозрачной пластиной A на два пучка, которые направляются к фотоприемникам $П_1$ и $П_2$, находящимся на разных расстояниях от A. Силы токов от фотоприемников, пропорциональные интенсивностям соответствующих световых потоков, в коррелляторе K преобразуются в силу тока пропорционально произведению сил токов от фотоприемников $П_1$ и $П_2$. Измеряются также силы тока I_1 и I_2 от этих фотоприемников. Средние значения этих сил токов равны: $\langle I_1 \rangle = \langle I_2 \rangle = \langle I \rangle$.

Ясно, что I_1 и I_2 пропорциональны интенсивности светового потока S в различные моменты времени. Промежуток времени τ между этими моментами определяется разностью Δ хода лучей от A до фотоприемников (предполагается, что время движения сигнала от фотоприемников до коррелятора одинаково). Следовательно, $\tau = \Delta/c$ и силы токов можно записать в виде $I_1 = I(t)$, $I_2 = I(t + \tau)$. Измеряемой в эксперименте величиной является

$$G(\tau) = \frac{1}{\langle I^2 \rangle} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t + \tau) \, dt. \qquad (3.1)$$

На рис. 17 приведена зависимость $G(\tau)$, найденная в опытах Брауна и Твисса. При очень малых τ значение $G(\tau)$ очень близко к единице, при увеличении τ оно уменьшается. При больших τ функция $G(\tau)$ практически постоянна.

Для объяснения такого поведения $G(\tau)$ необходимо принять во внимание флуктуации интенсивности света в пучке. Если бы флуктуаций не было, то при всех значениях τ было бы $G(\tau) = 1$. Однако при наличии флуктуаций ситуация меняется. Для флуктуаций можно определить характерный масштаб времени, а следовательно, и расстояний вдоль пучка. Если τ меньше характерного времени флуктуаций, то в корреляторе все время

регистрируются примерно одинаковые силы токов и $G(\tau)$ близка к единице. При увеличении τ корреляция между силами токов в корреляторе нарушается, максимумы силы тока в одном канале попадают на минимумы в другом и т. д., в результате чего $G(\tau)$ уменьшается. Когда τ превосходит характерное для флуктуаций время, его увеличение не вносит изменения в соотношение токов в каналах и значение $G(\tau)$ остается постоянным.

Функция $G(\tau)$ свидетельствует о наличии флуктуаций концентрации фотонов в световом пучке и дает информацию о статистических свойствах фотонов.

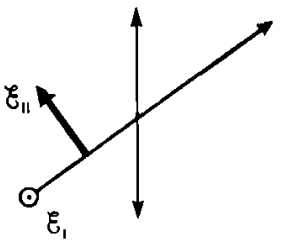
4. Поляризация фотонов

Обсуждаются экспериментальные доказательства применимости понятия поляризации к отдельному фотону Вводится понятие о состоянии движения фотона и обсуждается смысл суперпозиции состояний

Поляризация электромагнитных волн. Поляризация электромагнитных волн определяется поведением вектора напряженности электрического поля волны, который всегда перпендикулярен лучу. При линейной поляризации конец вектора напряженности с началом на луче в фиксированный момент времени при перемещении по лучу описывает синусоиду на плоскости, в которой лежат луч и вектор напряженности. Эта плоскость называется плоскостью колебаний вектора напряженности электрического поля. Плоскостью поляризации называется плоскость (в которой колеблется вектор магнитной индукции волны), перпендикулярная плоскости колебаний вектора напряженности электрического поля. Однако плоскость поляризации в этом смысле в настоящее время практически не используется и поляризация описывается посредством характеристики электрического вектора волны. Кроме линейной поляризации имеются круговая и эллиптическая. При круговой поляризации конец вектора напряженности с началом на луче при перемещении по лучу в фиксированный момент времени описывает винтовую линию на круглом цилиндре, осью которого является луч, а при эллиптической – винтовую линию на эллиптическом цилиндре, причем луч проходит через центры эллиптических сечений цилиндра (не через фокусы эллипсов в сечении!). В фиксированной точке пространства на луче при линейной поляризации конец вектора $\mathscr{E}$ колеблется по гармоническому закону по линии колебаний, при круговой и эллиптической поляризации конец вектора $\mathscr{E}$ описывает соответственно окружность и эллипс с центром на луче в плоскости, перпендикулярной лучу. Круговая и эллиптическая поляризация бывают правой и левой в зависимости от направления движения конца вектора вокруг луча. С помощью принципа суперпозиции для напряженности электрического поля волну с круговой или эллиптической поляризацией можно представить в виде суперпозиции двух линейно поляризованных волн с взаимно перпендикулярными направлениями поляризациия. Поэтому при анализе поляризации электромагнитных волн достаточно ограничиться линейной поляризацией.

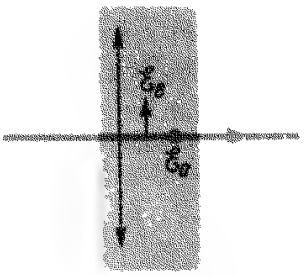
Поляризационные свойства света наиболее отчетливо проявляются в анизотропных средах, а особенно просто – в одноосных кристаллах. Подробно эти вопросы рассматриваются в оптике. Здесь мы остановимся лишь на явлениях, помогающих разъяснить проблему поляризации фотонов.

Поляризационные явления в одноосных кристаллах. Оптическая ось одноосного кристалла характеризует направление, при распространении в котором луч света ведет себя как в изотропной среде, т. е. распространяется в среде при любой поляризации с одной и той же скоростью (при данной частоте). Однако при неколлинеарности луча и оси одноосного кристалла ситуация существенно изменяется. Через луч, направленный под углом к оптической оси, и оптическую ось можно провести плоскость, называемую главной (рис. 18). В этом направлении возможными являются лишь лучи света, вектор напряженности электрического поля которых колеблется либо в главной плоскости («необыкновенный» луч), либо перпендикулярно главной плоскости («обыкновенный» луч). Скорость необыкновенного луча зависит от угла между лучом и оптической осью; скорость обыкновенного луча одинакова по всем направлениям (поэтому он и называется обыкновенным). Если луч света падает на плоскую поверхность одноосного кристалла, вырезанного параллельно оптической оси по нормали к поверхности (рис. 19), то в кристалле распространяются два пространственно совпадающих луча с взаимно перпендикулярными направлениями линейной поляризации. При угле падения, отличном от нуля (рис. 20), происходит преломление каждого из лучей в соответствии со скоростью распространения света в кристалле, т. е. при показателе преломления $n = c/v$, где c – скорость света в вакууме, v – скорость света в кристалле. Поэтому после преломления обыкновенный и необыкновенный лучи имеют различные направления и начинают пространственно разделяться, т. е. падающий луч испытывает



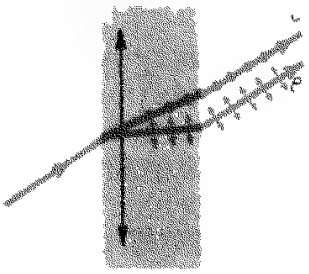
18

Главная плоскость Напряженность электрического поля
$\mathcal{E}_{\parallel}$ у необыкновенного луча, $\mathcal{E}_{\perp}$ - у обыкновенного



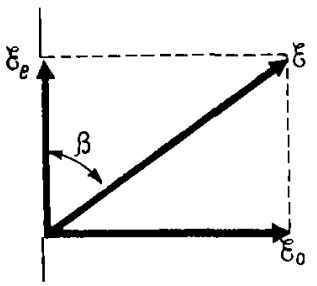
19

Поведение луча при падении по нормали на поверхность кристалла, вырезанного параллельно оптической оси



20

Двойное лучепреломление



21

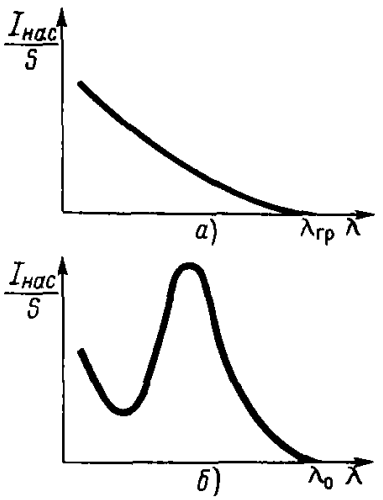
Истолкование закона Малюса

двойное лучепреломление. При выходе из кристалла лучи пространственно разделены и обладают взаимно перпендикулярными направлениями линейной поляризации (рис. 20). Это обстоятельство используется для получения поляризованных световых лучей. Интенсивность лучей зависит от состава падающего излучения. Если линейно поляризованный луч падает нормально к поверхности и угол между направлением колебаний вектора $\mathscr{E}$ и оптической осью равен β (рис. 21), то в соответствии с принципом суперпозиции вектор $\mathscr{E}$ представляется в виде суммы вектора $\mathscr{E}_e$, параллельного оптической оси, и вектора $\mathscr{E}_o$, перпендикулярного этой оси. Первый из векторов является вектором напряженности необыкновенного луча, а второй – обыкновенного. Отсюда следует, что амплитуда колебаний необыкновенного луча равна $A_e = A\sin\beta$, а обыкновенного $A_o = A\cos\beta$, где A – амплитуда падающего луча. Для интенсивностей I_o и I_e обыкновенного и необыкновенного лучей получается закон Малюса:

$$I_o = I\sin^2\beta,\ I_e = I\cos^2\beta, \qquad (4.1)$$

где I – интенсивность падающего света. При $\beta = 0$ из кристалла выходит только необыкновенный луч, а при $\beta = \pi/2$ – только обыкновенный.

Имеются кристаллы, которые поглощают либо обыкновенный, либо необыкновенный луч. Тогда на выходе из них образуется только один луч с соответствующей линейной поляризацией. Например, в кристалле турмалина уже на пути около 1 мм практически полностью поглощается обыкновенный луч, а в герапатите один из лучей поглощается полностью уже при толщине 0,1 мм. Такие кристаллы используются в качестве поляризаторов или анализаторов света.



22

Зависимость силы фототока насыщения от длины волны в нормальном (*а*) и селективном (*б*) фотоэффекте

Электромагнитная теория света, изучаемая в волновой оптике, позволяет полностью описать поляризационные явления. Здесь необходимо дать трактовку этих явлений в рамках представлений о фотонах.

Применимость понятия поляризации к отдельному фотону. Изложенные в § 3 опыты по исследованию флуктуаций числа фотонов в поляризованных лучах позволили сделать вывод о применимости понятия поляризации к отдельному фотону. Имеются и другие эксперименты, которые подтверждают этот вывод.

Среди них важнейшее значение имеют опыты по селективному фотоэффекту. На рис. 22, *а* показана зависимость силы фототока насыщения от длины волны для нормального фотоэффекта, подробно рассмотренного в § 2, а на рис. 22, *б* – для селективного. Из рис. 22 можно заключить, что более энергичные коротковолновые фотоны значительно эффективнее выбивают электроны из катода. Однако зависимость, представ-

ленная на рис. 22, *а*, не всегда имеет место. Для некоторых металлов, у которых красная граница лежит далеко в красной области спектра или даже в инфракрасной (например, у щелочных металлов), зависимость силы тока насыщения от длины волны представлена на рис. 22, *б*. Видно, что имеется резко выраженный максимум силы тока насыщения. Такой фотоэффект называется селективным. Наличие красной границы селективного фотоэффекта и применимость к нему законов нормального фотоэффекта позволяют заключить, что он, как и нормальный фотоэффект, объясняется столкновением отдельного фотона с электроном. В этом смысле селективный фотоэффект не отличается от нормального. Отличие состоит в том, что селективный фотоэффект сильно зависит от поляризации падающего света и от угла падения. Общий характер этих экспериментальных зависимостей может быть резюмирован так:

при приближении плоскости колебаний вектора $\mathscr{E}$ в падающей линейно поляризованной плоской волне к плоскости падения значение максимума тока насыщения растет и достигает самого большого значения при совпадении этих плоскостей (при фиксированном угле падения); при увеличении угла между плоскостью колебаний вектора $\mathscr{E}$ и плоскостью падения селективный фотоэффект ослабляется и, когда эти плоскости становятся перпендикулярными друг другу, превращается в нормальный фотоэффект (в этом случае вектор $\mathscr{E}$ в волне колеблется в направлении, параллельном поверхности металла); значение максимума тока насыщения увеличивается с увеличением угла падения, т. е увеличивается с увеличением нормальной к поверхности металла составляющей вектора $\mathscr{E}$. Таким образом,

в селективном фотоэффекте надежно обнаруживается зависимость фотоэффекта от поляризации падающего света.

Так как селективный фотоэффект обусловлен столкновением отдельного фотона с электроном, то понятие поляризации применимо к отдельному фотону, т е. можно говорить о поляризации фотонов

Применимость понятия поляризации к отдельным фотонам можно также доказать опытами по двойному лучепреломлению при очень малых интенсивностях света, когда через кристалл одновременно могут пройти лишь одиночные фотоны. Все явления двойного лучепреломления, включая поляризацию, осуществляются при этом без всяких изменений по сравнению с явлениями при нормальных интенсивностях света. Это доказывает применимость понятия поляризации к отдельному фотону.

Фотон. Прежде чем обсудить смысл понятия поляризации фотона, необходимо сделать несколько замечаний о самом понятии фотона.

Под *фотоном* понимается физический объект, связанный с электромагнитным излучением, который при взаимодействии излучения с веществом выступает всегда как единое целое, характеризуемое энергией $E = \hbar\omega$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, где ω и $\mathbf{k}$ – частота и волновое число излучения.

Не существует части фотона, а существует только целый фотон

Слово «существовать» здесь используется в наиболее правильном с точки зрения автора смысле: «существовать – это значит взаимодействовать». Поэтому

неприемлемо представление о фотоне как о некотором пространственно

распределенном объекте, различные «части» которого находятся в различных областях (или точках) пространства

Нельзя представить себе фотон как некоторую пространственную область, заполненную электромагнитным полем. Нельзя соотнести отдельному фотону напряженность электрического поля, которой характеризуется электромагнитная волна.

Однако нельзя себе представить фотон и в виде точечного объекта, который в каждый момент времени занимает определенное положение в пространстве и, следовательно, движется по определенной пространственной траектории.

Такое представление противоречит всем экспериментальным фактам, связанным с волновыми свойствами электромагнитного излучения. Например, любой луч, связанный с электромагнитной волной, может рассматриваться как возможная траектория фотона, а фотон представляется как объект, движущийся одновременно по всем лучам. Представление о пребывании фотона в какой-то пространственной точке лишено смысла еще и потому, что он не может находиться в покое и движется со скоростью света.

Фотон нельзя представить моделью, описываемой классическими образами.

Он является квантовым объектом, который нельзя себе представить с помощью классических образов. Однако человек не обладает другими образами и понятиями, кроме классических. Поэтому мы вынуждены отказаться от попытки представить себе фотон с помощью классических образов, но можем описать фотон с помощью классических понятий, не претендуя на наглядное представление. Используемая для этого модель не является классической. Она называется квантовой и правильно описывает не только отдельные физические факты, но и всю совокупность явлений атомного и субатомного мира.

В определенных физических ситуациях модель квантового объекта сводится в своей существенной части либо к классической модели волны, либо к классической модели материальной точки. В этих случаях квантовый объект приобретает наглядный классический образ и хорошо описывается соответствующей классической моделью

Одновременное обладание квантовым объектом корпускулярными и волновыми свойствами называется корпускулярно-волновым дуализмом. Корпускулярно-волновой дуализм является, с одной стороны, препятствием для выработки наглядного образа атомного и субатомного мира, а с другой стороны, счастливым обстоятельством, позволяющим без наглядных образов познать его законы. Все, что было сказано о квантовом объекте, относится не только к фотону, но и к другим атомным и субатомным объектам.

Поляризация фотона. На первый взгляд кажется, что наиболее естественно учесть поляризацию отдельных фотонов отнесением свойства поляризации к отдельным фотонам, т. е. считать, что фотон характеризуется энергией, импульсом и поляризацией. Однако такой подход был бы ошибочным, потому что существуют различные виды поляризации – линейная, круговая, эллиптическая, а один и тот же фотон в зависимости от обстоятельств может обладать любой из этих поляризаций. Поэтому поляризацию необходимо отнести не к свойствам фотона, а к состоянию его движения.

Мы говорим, что фотон находится, например, в состоянии линейной поляризации, и описываем характеристики фотона в этом состоянии. Понятие состояния является одним из самых важнейших при описании квантового объекта, в данном случае – фотона. Оно является новым понятием, не имеющим классического аналога.

Рассмотрим подробнее это понятие на примере двойного лучепреломления. Пусть речь идет о нормальном падении линейно поляризованного света на кристалл, вырезанный параллельно оптической оси (см. рис. 19). В кристалле распространяются обыкновенный и необыкновенный лучи с взаимно перпендикулярными направлениями линейной поляризации. Для упрощения анализа явления на первом этапе будем считать, что в качестве кристалла взят турмалин, в котором уже на пути 1 мм обыкновенный луч полностью поглощается. Следовательно, на выходе из достаточно толстой пластинки имеется только необыкновенный луч, направление колебаний вектора $\mathscr{E}$ в котором коллинеарно оптической оси. Интерпретируем это явление с точки зрения поляризации фотонов.

Исторически сложилось так, что линейная поляризация плоской электромагнитной волны характеризуется положением плоскости, в которой колеблется вектор напряженности магнитного поля. Однако при рассмотрении распространения волн в диэлектрических средах обычно анализируется поведение вектора напряженности электрического поля волны. Поэтому в качестве характеристики поляризации фотона удобнее брать плоскость, в которой колеблется вектор $\mathscr{E}$. Эту плоскость и будем называть плоскостью поляризации фотона, если он находится в состоянии линейной поляризации.

В качестве первого опыта рассмотрим нормальное падение плоской электромагнитной волны на кристалл турмалина (см. рис. 19), когда вектор $\mathscr{E}$ волны коллинеарен оптической оси. Волна без изменения интенсивности пройдет через пластинку. С точки зрения поляризации фотонов этот опыт интерпретируется следующим образом. Каждый из фотонов, падающих на пластинку, находится в состоянии с линейной поляризацией в плоскости, в которой лежит оптическая ось кристалла. Для сокращения словесных выражений говорят также, что фотон линейно поляризован в этой плоскости. При входе в кристалл линейная поляризация фотона сохраняется и он беспрепятственно проходит через кристалл. На выходе из кристалла появляется столько же фотонов, сколько в него вошло.

Если в нормально падающей на кристалл турмалина волне вектор $\mathscr{E}$ колеблется перпендикулярно оптической оси, то волна полностью погло-

---

** Селвктивный фотоэффвкт являвтся прямым эксперимвнтальным свидвтвльством примвнимости понятия поляризации к отдвльному фотону
Фотон нвльзя првдставить свбв как пространстввнно распрвдвлвнный объвкт, различныв части которого находятся в различных областях (или точках) пространства Нвльзя првдставить свбв фотон как нвкоторую область пространства, заполнвнную элвктромагнитным полвм. Нвльзя соотнвсти фотону напряжвнность элвктричвского или магнитного поля, которым характвризувтся элвктромагнитная волна.

* Какая особенность селективного фотоэффекта свидетельствует о применимости понятия поляризации к отдельному фотону?
Какие аргументы свидетельствуют, что поляризация не является характеристикой фотона наряду с его энергией и импульсом, а является характеристикой состояния его движения?
В чем состоит принципиальное отличие суперпозиции состояний фотона и суперпозиции электромагнитных волн?

щается и на выходе из кристалла ее нет. С точки зрения поляризации фотонов интерпретация этого опыта состоит в следующем. Все падающие на кристалл фотоны линейно поляризованы в плоскости, перпендикулярной оптической оси. При движении в кристалле фотоны с такой поляризацией поглощаются и поэтому на выходе из кристалла нет фотонов.

Теперь рассмотрим случай, когда в падающей по нормали волне линия колебаний вектора $\mathscr{E}$ составляет угол β с оптической осью (см. рис. 21). По закону Малюса (4.1), на выходе из кристалла наблюдается линейно поляризованная волна, линия колебаний вектора $\mathscr{E}_e$ в которой параллельна оптической оси, а отношение интенсивности выходящей волны и интенсивности входящей равно $\cos^2\beta$. Это означает, что отношение числа прошедших через кристалл фотонов к числу падающих равно $\cos^2\beta$. Значит, доля $\sin^2\beta$ падающих на кристалл фотонов поглотилась. Поляризация вышедших из кристалла фотонов отличается от поляризации падающих. Как эти экспериментальные факты интерпретировать с точки зрения поляризации фотонов?

Можно себе представить, что фотон, поляризованный под углом β к оптической оси, при достижении поверхности кристалла не может дальше двигаться в нем с той же линейной поляризацией. Он должен получить поляризацию либо в плоскости, параллельной оптической оси, либо перпендикулярной. Поэтому он на входе в кристалл скачком изменяет свою поляризацию в одну из этих плоскостей. Доля фотонов, сделавших скачок в состояние поляризации параллельно оптической оси, пропорциональна $\cos^2\beta$, а перпендикулярно оси – $\sin^2\beta$. Фотоны с параллельной оптической оси поляризацией проходят кристалл без потерь, а с перпендикулярной – поглощаются в кристалле. Вопрос о том, почему фотон изменяет свою поляризацию на параллельную или перпендикулярную оптической оси, не может быть исследован экспериментально и находится вне рамок научного рассмотрения. Описание изменения поляризации может быть осуществлено с помощью вероятностного подхода: вероятность того, что фотон изменит свою поляризацию на параллельную оптической оси, пропорциональна $\cos^2\beta$, а на перпендикулярную оси – $\sin^2\beta$. Вероятность того, что каждый из фотонов обязательно изменит свою поляризацию, выражается равенством $\sin^2\beta + \cos^2\beta = 1$.

Такая интерпретация достаточно удовлетворительно описывает все количественные закономерности и отвечает на все законные вопросы. Тем не менее *такая интерпретация неудовлетворительна.* Чтобы в этом убедиться, рассмотрим кристалл (см. рис. 19), в котором оба луча света распространяются без поглощения. Как показывает эксперимент и объясняет электромагнитная теория света, на выходе из кристалла наблюдается эллиптически поляризованная волна. Чтобы это объяснить с точки зрения поляризации фотонов, придется допустить, что на выходе из кристалла фотоны совершают скачкообразное изменение своей поляризации из линейной в эллиптическую, причем обе группы фотонов с различной линейной поляризацией совершают переход в одно и то же состояние эллиптической поляризации. Чтобы построить теорию такого перехода, необходимо считать, что поведение фотонов с взаимно перпендикулярными поляризациями коррелировано между собой,

что противоречит эксперименту (см. § 3). Это доказывает неудовлетворительность интерпретации с помощью скачков поляризации фотонов. К этому надо добавить, что описание стационарного состояния (а речь идет именно о состоянии неизменного по времени явления) с помощью скачков из одного состояния в другое неудовлетворительно с принципиальной точки зрения.

Суперпозиция состояний. В классической физике важную роль имеет принцип суперпозиции. Ему удовлетворяют все величины, поведение которых описывается линейными дифференциальными уравнениями. На рис. 21 представлен принцип суперпозиции для напряженности электрического поля: вектор напряженности $\mathscr{E}$ является суммой напряженностей $\mathscr{E}_e$ и $\mathscr{E}_o$, т.е. $\mathscr{E} = \mathscr{E}_e + \mathscr{E}_o$. Благодаря этому плоскую линейно поляризованную волну, представленную вектором $\mathscr{E}$ (см. рис. 21), можно описать в виде суперпозиции двух плоских линейно поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях волн, характеризующих напряженности $\mathscr{E}_e$ и $\mathscr{E}_o$. Это было использовано при обосновании закона Малюса. Принцип суперпозиции для электромагнитного поля позволил полностью объяснить все поляризационные явления в кристаллах. Для последовательной интерпретации поляризации фотонов необходимо использовать некоторый аналог принципа суперпозиции для электромагнитных волн. Таким аналогом является принцип суперпозиции состояний.

Принимая во внимание, что поляризация является не свойством фотона, а свойством его состояния, напрашивается такая формулировка принципа суперпозиции для поляризации фотонов (см. рис. 21): *состояние поляризации фотона, характеризуемое направлением вектора $\mathscr{E}$, является суммой состояний поляризаций, характеризуемых векторами $\mathscr{E}_e$ и $\mathscr{E}_o$.* Другими словами,

фотон в состоянии линейной поляризации находится в состоянии суперпозиции двух взаимно перпендикулярных состояний линейных поляризаций, ориентированных в произвольном направлении относительно исходной линейной поляризации.

Наглядно понять суперпозицию напряженностей электрического поля очень легко – это просто правило параллелограмма для сложения векторов. Понять наглядно суперпозицию состояний фотона нельзя – фотон находится одновременно и в состоянии поляризации. характеризуемом вектором $\mathscr{E}_e$, и в состоянии поляризации, характеризуемом вектором $\mathscr{E}_o$. Если учесть, что его состояние можно представить бесчисленным числом состояний других двух взаимно перпендикулярных поляризаций, то становится ясной безнадежность попытки наглядного истолкования принципа суперпозиции состояний. Тем не менее для облегчения размышлений и использования принципа суперпозиции применяется иногда такая «наглядная» картина: фотон беспрерывно переходит из состояния одной поляризации в состояние взаимно перпендикулярной поляризации, причем относительное время пребывания фотона в каждой из поляризаций определяется углом β (см. рис. 21).

Принцип суперпозиции состояний позволяет полностью и непротиворечиво объяснить все явления, связанные с поляризацией фотонов. Состояние падающего на кристалл фотона (см. рис. 19) – это суперпозиция состояний линейной поляризации, одна из которых параллельна оптической

оси кристалла, а другая – перпендикулярна. При движении в кристалле состояние фотона продолжает быть суперпозицией двух взаимно перпендикулярных состояний. Одно из них – это состояние линейной поляризации, соответствующей обыкновенному лучу, а другое – необыкновенному. Поэтому группа фотонов, вошедших в кристалл, не распадается на две группы фотонов, одна из которых находится в состоянии параллельной оптической оси линейной поляризации, а другая – в состоянии перпендикулярной оптической оси линейной поляризации. Она продолжает быть одной группой фотонов в состоянии суперпозиции этих двух поляризаций. На выходе состояние фотона продолжает по-прежнему быть суперпозицией взаимно перпендикулярных состояний линейных поляризаций. Эта суперпозиция может оказаться линейной, круговой или эллиптической поляризацией в зависимости от обстоятельств (толщины и свойств кристаллической пластины).

5. Интерференция фотонов

Описываются интерференционные опыты при малых интенсивностях светового потока, из которых делается вывод о существовании явления интерференции при наличии лишь одного фотона. Этот вывод выражается словами «фотон интерферирует сам с собой». Обсуждается интерпретация явлений интерференции в рамках корпускулярных представлений

Интерференция электромагнитных волн. Интерференция электромагнитных волн подробно изучена в электромагнетизме и оптике. Математически волна любой природы в однородной среде описывается универсальным волновым уравнением

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r},t)-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t^2}=0, \qquad (5.1)$$

где Φ – скалярная величина, характеризующая волну, v – скорость волны. Для электромагнитной волны Φ – любая из проекций напряженности электрического и магнитного полей или векторного потенциала на оси декартовой системы координат. В вакууме $v = c$ – скорость света.

При гармонической зависимости $\Phi(\mathbf{r}, t)$ от времени, одинаковой для всех точек пространства, полагаем

$$\Phi(\mathbf{r},t)=\Phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \qquad (5.2)$$

Подставив (5.2) в (5.1), находим для $\Phi(\mathbf{r})$ уравнение

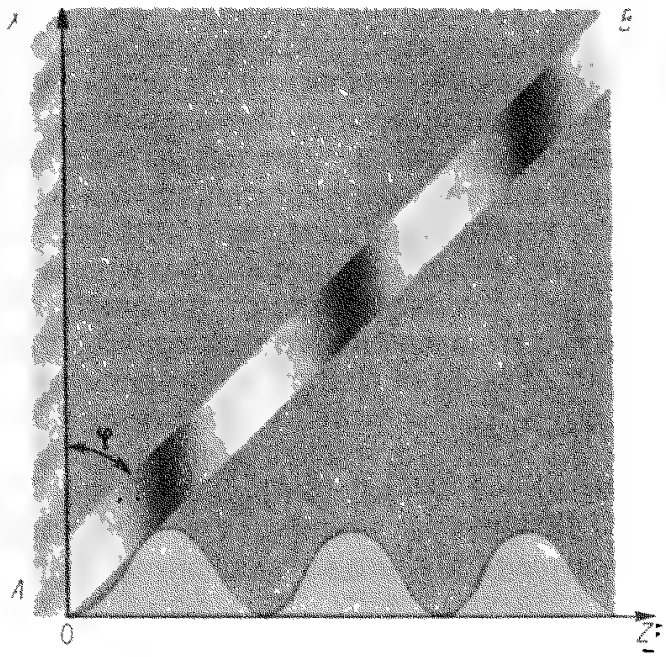
$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r})+k^2\Phi(\mathbf{r})=0, \qquad (5.3)$$

где $k = \omega/v = 2\pi/(vT) = 2\pi/\lambda$, T – период, λ – длина волны.

Уравнение Гельмгольца (5.3) универсально для описания координатной зависимости характеристик гармонических волн.

В рамках этого уравнения построена теория Кирхгофа дифракции и интерференции света, которая блестяще подтверждается громадным экспериментальным материалом. Это уравнение описывает правильно также и другие гармонические волны, например акустические, гидродинамические и т. д. Поэтому напрашивается вывод, что оно является универсальным уравнением для описания гармонических волн любой природы. Отметим, что при его выводе частота гармонических волн предполагалась постоянной ($\omega = \text{const}$). Это будет использовано при обсуждении возможного вида уравнения для описания движения частиц с отличной от нуля массой покоя (см. § 10, 16).

В световом диапазоне напряженности электромагнитного поля волны – ненаблюдаемые величины из-за большой частоты колебаний ($\omega \sim 10^{15}\ \text{с}^{-1}$), поскольку измеряется всегда среднее значение по конечному



23

Опыт Винера

промежутку времени, которое равно нулю при усреднении напряженности электромагнитного поля волны по периоду колебаний или многим периодам. Поэтому в световом диапазоне электромагнитных волн величины $\Phi(\mathbf{r}, t)$ ненаблюдаемы Наблюдаемыми являются энергетические величины светового потока, пропорциональные квадрату амплитуды напряженности электрического поля волны. Можно говорить также об объемной плотности электромагнитной энергии волны как о наблюдаемой величине. Эти величины однозначно связаны между собой. Если $\mathscr{E}_0$ – амплитуда напряженности линейно поляризованной плоской волны, то средняя объемная плотность электромагнитной энергии в вакууме равна $w = {}^1/_2\varepsilon_0\mathscr{E}_0^2$, а средняя плотность потока энергии выражается формулой $\langle S \rangle = cw$, где c – скорость света в вакууме.

Интерференция обусловливается суперпозицией напряженностей электромагнитных полей интерферирующих волн, а проявляется она как изменение средней объемной плотности энергии или как изменение среднего потока энергии электромагнитных волн в пространстве.

Из изложенного можно сделать два важных вывода.

Во-первых, если световой поток представить как поток фотонов, то необходимо допустить, что концентрация фотонов в потоке пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического поля волны ($n \sim \mathscr{E}_0^2$) Во-вторых, нельзя представить интерференцию как процесс «суперпозиции фотонов»

Корпускулярная интерпретация опытов Винера. Электромагнитная природа света была впервые экспериментально подтверждена в классических опытах О. Винера (1890), который наблюдал интерференцию от двух монохроматических световых волн, распространяющихся навстречу друг другу. Такие движущиеся в противоположных направлениях взаимно когерентные волны возникают в результате отражения от зеркала световой волны, падающей на него по нормали. При отражении от металлического зеркала фаза колебаний вектора напряженности электрического поля волны изменяется на π, что обеспечивает соблюдение равенства нулю тангенциальной составляющей электрического поля на поверхности металла. Направляя ось Z по нормали к поверхности зеркала, а ось X – коллинеарно линии колебаний вектора напряженности $\mathscr{E}$ электрического поля волны (рис. 23), можно для падающей и отраженной волн написать:

$$\mathscr{E}_1 = \mathscr{E}_{1x}(z, t) = \mathscr{E}_0 \cos(\omega t + kz), \qquad (5.4)$$

$$\mathscr{E}_2 = \mathscr{E}_{2x}(z, t) = \mathscr{E}_0 \cos(\omega t - kz + \pi),$$

где приняты одинаковыми амплитуды падающей и отраженной волн и учтено изменение фазы волны при отражении на π В результате суперпозиции волн возникает стоячая волна, напряженность которой

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 = \\ = 2\mathscr{E}_0 \cos(kz - \pi/2)\cos(\omega t + \pi/2) = \\ = -2\mathscr{E}_0 \sin kz \sin \omega t \qquad (5\,5)$$

Следовательно, распределение интенсивности интерференционной картины по оси Z

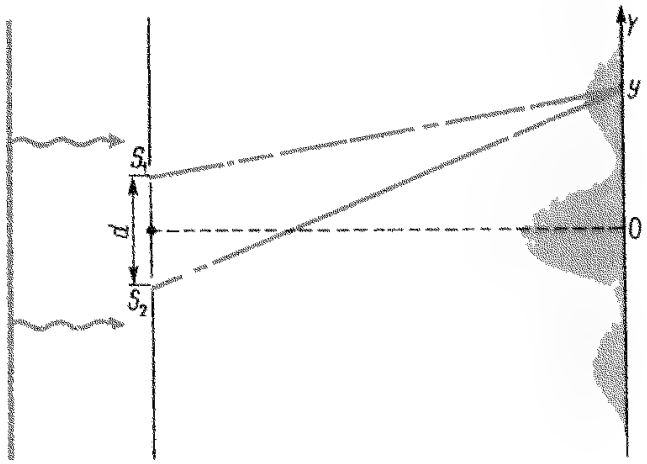
$$I = \langle \mathscr{E}^2 \rangle = 4\mathscr{E}_0^2 \sin^2 kz \langle \sin^2 \omega t \rangle = \\ = 2\mathscr{E}_0^2 \sin^2 kz \qquad (5.6)$$

(рис 23). Поскольку расстояние между пучностями в интерференционной картине очень мало ($\approx 0{,}3$ мкм), Винер измерил почернение в тонком светочувствительном слое AB (порядка $\lambda/20$), расположенном под очень малым углом φ к поверхности зеркала (рис. 23). Если расстояния между пучностями по нормали к поверхности зеркала равны $\lambda/2$, то в наклонном тонком светочувствительном слое эти расстояния равны $d = \lambda/(2\sin\varphi)$, т. е при достаточно малых углах φ могут быть сделаны достаточно большими и их можно измерить. Предсказания электромагнитной теории света в опытах Винера полностью подтвердились. Кроме того, они доказали, что фотографическое действие обусловлено электрической напряженностью поля волны, а не индукцией магнитного поля волны.

Для корпускулярной интерпретации опытов Винера надо принять во внимание физику явлений, обусловливающих фотографический процесс. Светочувствительный слой состоит из частиц галоидного серебра (бромистое серебро), рассеянного в желатине. При попадании света на частицу галоидного серебра в ней возникают центры восстановленного серебра. Это центры проявления. Частицы, в которых имеются центры проявления, восстанавливаются при проявлении светочувствительного слоя до металлического серебра. Там, где нет центров проявления, частицы остаются галоидными. После проявления при «фиксации» частицы галоидного серебра удаляются и в слое остается лишь металлическое серебро в мелких частицах, которые образуют почернение слоя.

При использовании представления о фотонах образование центров проявления объясняется поглощением фотонов частицами галоидного серебра Частицы галоидного серебра равномерно распределены по объему светочувствительного слоя. Вероятность поглощения фотона галоидной частицей для фотонов фиксированной частоты может считаться постоянной. Число поглощенных фотонов в некотором физически бесконечно малом объеме пропорционально произведению числа частиц галоидного серебра в этом объеме, вероятности поглощения фотона и концентрации фотонов. «Почернение» объема, с одной стороны, пропорционально числу поглощенных фотонов, а с другой стороны, интенсивности (5.6) интерференционной картины. Отсюда заключаем, что концентрация фотонов в стоячей волне пропорциональна $\sim \mathscr{E}_0^2 \sin^2 kz$, т. е. изменяется на длине стоячей волны и определяется квадратом амплитуды $(\mathscr{E}_0 \sin kz)^2$ колебаний вектора напряженности электрического поля в соответствующих точках стоячей волны.

Поглощение фотона частицей галоидного серебра означает физически обнаружение фотона в области этой частицы. Поглощение фотона галоидной частицей является случай-



24

Интерференционный опыт Юнга

ным процессом и может описываться лишь вероятностными методами. Изложенные рассуждения позволяют сделать заключение, что

плотность вероятности обнаружить фотон вблизи координаты z пропорциональна $|\mathscr{E}_0 \sin kz|^2$, т.е. квадрату амплитуды напряженности электрического поля волны

Этот вывод важен для корпускулярной интерпретации интерференции электромагнитных волн, но он не означает, что фотон обладает координатами и движется по какой-то траектории.

** **Для корпускулярной интерпретации явлений интерференции электромагнитных волн необходимо допустить, что концентрация фотонов в электромагнитной волне пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического поля волны. Отсюда нельзя сделать заключение, что амплитуда волны может рассматриваться как волновая функция фотона, но это важно при обсуждении физического смысла волновой функции**

* Что означает утверждение, что «фотон интерферирует сам с собой», и что доказывает справедливость этого утверждения?
Как интерпретируется возникновение интерференционной картины при суперпозиции взаимно когерентных излучений двух одномодовых лазеров если «фотон интерферирует сам с собой»?

Корпускулярная интерпретация опыта Юнга. Опыт Юнга (1801) по интерференции света от двух взаимно когерентных источников сыграл историческую роль при переходе от теории истечения Ньютона к волновой теории света. *Взаимно когерентными источниками* являются две щели S_1 и S_2 в непрозрачном экране, на который падает плоская волна (рис. 24). От каждой из щелей в точку экрана с координатой y приходит луч света, дающий на экране интенсивность освещения $I_0 = {}^1/_2\mathscr{E}_0^2$ при закрытой другой щели. При открытых одновременно двух щелях интенсивность

$$I(y) = \mathscr{E}_0^2(1 + \cos\delta) = \\ = 2I_0(1 + \cos\delta), \qquad (5\,7)$$

где

$$\delta = 2\pi d/(\lambda l) \qquad (5\,8)$$

– разность фаз между интерферирующими волнами, d, λ, l – соответственно расстояние между щелями, длина волны света, расстояние между непрозрачным экраном и экраном, на котором наблюдается интерференция Таким образом, интенсивность интерференционной картины в точках экрана не равна сумме интенсивностей от щелей по отдельности. Отличие обусловливается разностью фаз волн от щелей. Отсюда для корпускулярной интерпретации опыта Юнга возникают чрезвычайно большие трудности. Если каким-то образом приписать отдельному фотону фазу, тогда необходимо считать, что δ в (5.7) является разностью фаз двух фотонов, прошедших через различные щели. Но это противоречит закону сохранения энергии, поскольку два фотона при попадании в одну точку экрана выделяют энергию, не равную сумме их энергий При неко-

торых условиях ($\cos\delta = -1$) они могут взаимно уничтожить друг друга, при других ($\cos\delta = 1$) – выделенная энергия в два раза больше, чем сумма энергий фотонов. Ясно, что такая интерпретация неприемлема. Поэтому
не представляется возможным приписать фотону характеристику, аналогичную фазе электромагнитной волны. Характеристика, аналогичная фазе волны, принадлежит не фотону, а состоянию, которое описывает его движение

Это означает, что интерференцию необходимо описать как явление, происходящее при наличии лишь одного фотона. Но прежде это надо проверить экспериментально.

Для экспериментальной проверки утверждения, что возникновение интерференционной картины не обусловлено одновременным участием в процессе большого числа фотонов, были поставлены многие интерференционные опыты с очень малыми интенсивностями света, когда можно было быть уверенным, что одновременно в образовании интерференционной картины участвует не более одного фотона и, следовательно, интерференционная картина образуется последовательным попаданием на экран отдельных фотонов. Результаты этих опытов однозначно свидетельствуют, что
движение отдельного фотона в интерференционных опытах не зависит от наличия других Фотон интерферирует сам с собой

Распределение интенсивности в интерференционной картине, как и в опыте Винера, характеризуется квадратом амплитуды напряженности электрического поля волны, образующегося в результате суперпозиции интерферирующих волн Другими словами, квадрат амплитуды электрического поля в точке экрана характеризует плотность вероятности обнаружения фотона в этой точке.

Поскольку в теории дифракции, основанной на уравнении (5.3), величина $|\Phi(\mathbf{r})|$ имеет смысл амплитуды электрического поля волны, можно сказать, что $|\Phi(\mathbf{r})|^2$ характеризует плотность вероятности обнаружения фотона вблизи точки с радиусом-вектором $\mathbf{r}$, т. е.
уравнение (5.3) при корпускулярной интерпретации описывает не координаты фотона, а позволяет найти плотность вероятности его обнаружения в различных точках пространства. Корпускулярное описание не позволяет также говорить о движении фотона по какой-то траектории. Не имеет смысла говорить, что фотон прошел через ту или иную щель.

Изложенные соображения о корпускулярной интерпретации интерференции и истолкование смысла уравнения (5.3) в рамках этой интерпретации будут использованы при обсуждении вопросов движения микрочастиц с учетом их волновых свойств.

Стационарное состояние. Явления интерференции описываются решением $\Phi(\mathbf{r})$ уравнения (5.3). Можно сказать, что функция $\Phi(\mathbf{r})$ описывает состояние движения фотона в явлениях интерференции. Состояние движения $\Phi(\mathbf{r})$ не зависит от времени и осуществляется при постоянной частоте $\omega = \text{const}$. Такое состояние движения называется *стационарным*.

Главное свойство стационарного состояния, посредством которого описывается движение фотона, заключается в его единстве. Фотон принадлежит состоянию в целом, и нельзя состояние разделить на части

Например, в интерференционном опыте Юнга (рис. 24) состояние фо-

тона описывается функцией $\Phi(\mathbf{r})$, являющейся решением уравнения (5.3), имеющей определенное значение в любой точке пространства. Однако нельзя сказать, что фотон при своем движении проходит последовательно различные области пространства, в которых состояние его движения описывается относящимися к этой области значениями функции $\Phi(\mathbf{r})$, потому что нельзя соотнести движение фотона с его пребыванием в различных областях пространства и нельзя представить единое во всем пространстве состояние движения фотона слагающимся из состояний его движения в отдельных областях пространства

Задачи

1.1. Работа выхода у лития равна 2,46 В, а красная граница фотоэффекта у цезия равна 639 нм Найти красную границу у лития и работу выхода у цезия

1.2. Длина волн видимой части спектра лежит в пределах от $\lambda_1 = 0{,}4$ мкм до $\lambda_2 = 0{,}75$ мкм. В каких пределах заключены энергия квантов видимого света и скорости электронов, энергия которых равна энергии квантов видимого света?

1.3. Мощность P солнечного светового потока на Земле в полдень составляет около 1,3 кВт/м^2 Считая для простоты, что солнечный световой поток монохроматичен с длиной волны $\lambda = 0{,}6$ мкм, определить концентрацию фотонов

1.4. Какой скоростью должен обладать электрон для того, чтобы иметь такой же импульс, как и фотон с $\lambda = 0{,}1$ нм?

1.5. Работа выхода для серебра равна $A = 4{,}28$ эВ Определить, до какого потенциала зарядится серебряный шарик, удаленный от других тел, если его облучить монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 10^{-7}$ м

1.6. Какую энергию приобретает электрон отдачи при рассеянии кванта с длиной волны $\lambda = 0{,}1$ нм на угол $\theta = 90°$?

1.7. Работа выхода для цинка равна 4,3 эВ Какова кинетическая энергия электронов, выбиваемых из цинка излучением с длиной волны 253,7 нм?

1.8. Известно, что красная граница фотоэффекта у натрия, выраженная в длинах волн, равна 545 нм Чему равен тормозящий потенциал, если падающее на катод излучение имеет длину волны 200 нм?

1.9. Рассеяние рентгеновского излучения с длиной волны 0,24 нм на электронах наблюдается под углом 60° Найти длину волны рассеянных под этим углом фотонов и угол рассеяния электронов отдачи

1.10. Определить число фотонов в импульсе рубинового лазера ($\lambda = 698{,}3$ нм) с энергией 1 Дж

1.11. Фотон, длина волны которого 7,08 нм, сталкивается с покоящимся электроном и рассеивается на угол 30° Под каким углом к первоначальному направлению фотона движется электрон отдачи и какова его энергия?

1.12. Фотон с энергией 2 эВ испытывает лобовое столкновение с электроном, движущимся навстречу фотону с кинетической энергией 20 ГэВ Какова энергия фотона после столкновения?

Ответы

1.1. 504 нм, 3,1 10^{-19} Дж **1.2.** 1,6 3,2 эВ, 10^6 м/с – 0,73 10^6 м/с **1.3.** 1,3 10^{13} фотонов/м^3 **1.4.** 0,7 10^7 м/с **1.5.** 8 В **1.6.** 280 эВ **1.7.** 0,6 эВ **1.8.** 3,92 В **1.9.** 0,36 нм, 40,9°, **1.10.** 3,46 10^{18} **1.11.** 15°, 80 эВ. **1.12.** 7,6 ГэВ

6

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах

7

Эффект Рамзауэра – Таунсенда

8

Волны де Бройля

9

Экспериментальные подтверждения волновых свойств корпускул

10

Уравнение для волн де Бройля

2

ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА КОРПУСКУЛ

При прохождении электронов через газы и кристаллы наблюдаются явления дифракции и интерференции, которые свидетельствуют о волновых свойствах электронов В дальнейшем было экспериментально доказано наличие волновых свойств у всех других корпускул, т. е. доказана всеобщность волновых свойств корпускул. Проявление волновых свойств усиливается при уменьшении массы и скорости корпускул.

6. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Описываются методы наблюдения дифракции рентгеновских лучей на кристаллах

Рентгеновское излучение. Рентгеновское излучение возникает при бомбардировке анода быстрыми электронами (рис. 25), ускоренными большой разностью потенциалов Раскаленная металлическая нить H испускает электроны (электроны термоэмиссии), которые, пройдя через сетку – катод C, попадают в ускоряющее электрическое поле между катодом C и анодом A. Из анода в результате удара в него электронов испускается рентгеновское излучение Все это происходит в объеме с высоким вакуумом, показанном штриховой линией. В обычных условиях используются разности потенциалов порядка 100 кэВ. Однако имеются установки с использованием электронов с энергией в миллион электрон-вольт. Оно генерируется также в виде тормозного излучения в бетатронах и синхротронах (синхротронное излучение). Рентгеновское излучение является электромагнитным, длина волн которого заключена примерно между 10 и 0,001 нм Однако такой взгляд на природу рентгеновского излучения возник не сразу. Рентген предполагал (1895), что открытые им лучи являются продольными световыми волнами, хотя и не настаивал на этом представлении. В принципе правильные представления на природу рентгеновских лучей высказал Стокс (1897). Он считал, что это электромагнитное излучение, которое возникает в результате торможения электрона при ударе о катод. Тормозящийся электрон эквивалентен переменному току, который, как это было уже известно из опытов Герца, генерирует электромагнитные волны. Однако в отличие от опытов Герца при торможении электронов на аноде отсутствует колебание тока, и поэтому Стокс представил рентгеновское излучение в виде электромагнитного импульса. Окончательное выяснение природы рентгеновских лучей как электромагнитных волн стало возможным в 1912 г., когда М. Лауэ предложил опыты по дифракции рентгеновских лучей, не только доказавшие их волновую природу, но и позволившие измерять длину волны.

Формула Брэгга – Вульфа. Кристалл представляет совокупность атомов или молекул, закономерно и упорядоченно расположенных в узлах пространственной кристаллической решетки. Поведение волн анализируется с помощью принципа Гюйгенса – Френеля, который позволил успешно построить теорию интерференции и дифракции электромагнитных волн в световом диапазоне. В соответствии с этим принципом каждая точка волнового фронта рассматривается как источник вторичных волн, которые интерферируют между собой с учетом возникающих при этом фазовых соотношений Отражение волны от плоской поверхности сводится к тому, что каждая точка поверхности становится источником вторичных волн. Они интерферируют между собой и дают отраженную волну под углом отражения, равным углу падения.

При падении волны на кристалл узлы его кристаллической решетки становятся источниками вторичных волн. Если узлы расположены в одной плоскости, то произойдет отражение волны от плоскости под углом отражения, равным углу падения. Интенсивность отраженной волны зависит от того, насколько плотно узлы кристаллической решетки покрывают

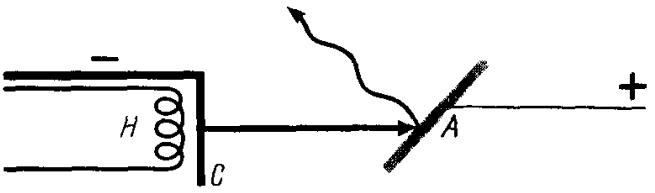
плоскость: с уменьшением плотности покрытия поверхности узлами уменьшается интенсивность отражения.

Через узлы пространственной кристаллической решетки можно провести много плоскостей (рис. 26), и каждая из них будет отражать волну в таком направлении, чтобы угол отражения был равен углу падения, причем это условие не зависит от длины волны: волны всевозможных длин отражаются одинаково. Однако в действительности отражение в данном направлении происходит не только от одной плоскости, но и от всех других плоскостей, параллельных данной. Все эти волны, отраженные от различных плоскостей, когерентны между собой, поскольку порождаются одной и той же первичной волной. Другими словами, при отражении волны от семейства параллельных поверхностей происходит деление амплитуды между вторичными отраженными волнами, распространяющимися под углом отражения, равным углу падения. Если разность фаз между вторичными волнами кратна 2π, то они усилят друг друга и под углом отражения будет действительно распространяться отраженная волна. Если же эта кратность отсутствует, то никакой отраженной волны не будет. Условие, при котором происходит отражение от системы параллельных поверхностей, называется *условием Брэгга–Вульфа.* Выведем это условие.

Как видно на рис. 27, разность хода между лучами *1* и *2*, отраженными от соседних поверхностей, равна

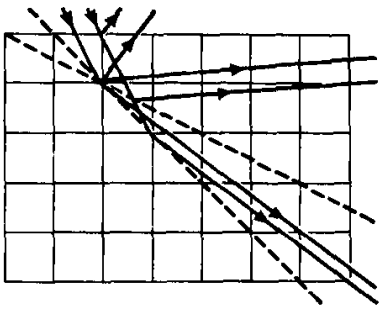
$$\Delta = |AB| + |BC| - |AD|. \qquad (6.1)$$

Учитывая, что $|AB| + |BC| = 2d/\cos\theta$, $|AD| = 2d\operatorname{tg}\theta\sin\theta$, получаем



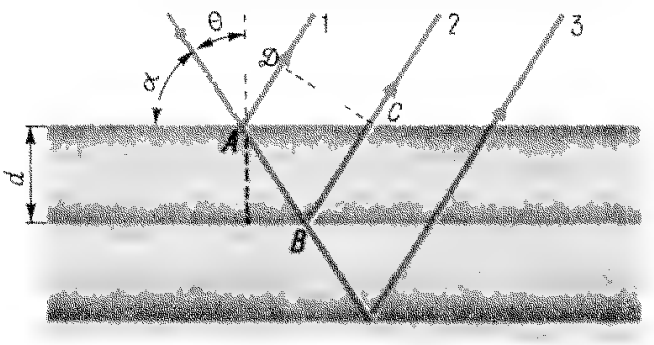
25

Схема генерации рентгеновских лучей



26

Отражение волны от плоскостей, проведенных через узлы кристаллической решетки

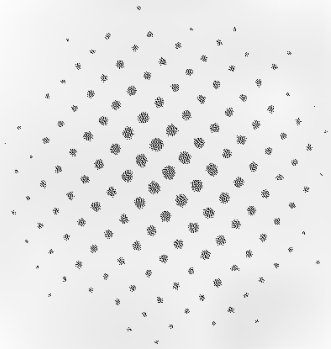


27

К выводу формулы Брэгга–Вульфа

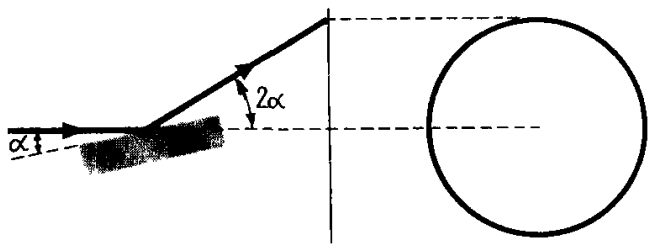
$$\Delta = 2d/\cos\theta + 2d\sin^2\theta/\cos\theta = 2d\cos\theta. \qquad (6.2)$$

Разность фаз между волнами, отраженными от соседних поверхностей, равна $\delta = k\Delta = (2\pi/\lambda)\Delta$. Конструктивная интерференция этих волн произойдет при условии $\delta = 2\pi m$ ($m = 1, 2, 3, \ldots$). Следовательно, на основе (6.2) условие отражения волны от сис-



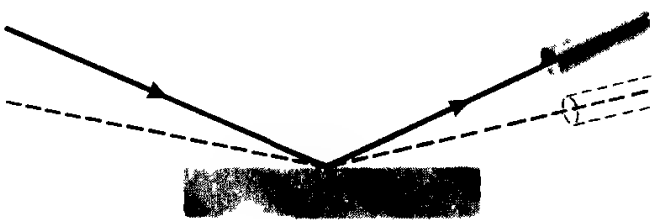
28

Лауэграмма



29

Схема исследования монокристалла по способу Дебая Шерера



30

Реализация способа Брэгга при неподвижном кристалле

темы параллельных плоскостей имеет вид

$$2d\cos\theta = m\lambda, \qquad (6\,3)$$

где d – расстояние между плоскостями, λ – длина волны излучения. Это условие записывают также не с помощью угла падения θ, а с помощью угла скольжения $\alpha = \pi/2 - \theta$:

$$2d\sin\alpha = m\lambda \qquad (6\,4)$$

Формулы (6 3) или (6.4) выражают *условие Брэгга – Вульфа.*

Если на систему параллельных поверхностей падает немонохроматическая волна, то отразится лишь ее составляющая, длина которой удовлетворяет условию (6 3). Если в падающей немонохроматической волне такая составляющая отсутствует, то отраженная волна не возникает. Монохроматическая волна отразится от системы поверхностей лишь при углах θ, удовлетворяющих уравнению (6.3). Таким образом,
от каждой системы параллельных поверхностей, проведенных через узлы пространственной кристаллической решетки кристалла, для каждой длины волны в определенном направлении получается интерференционный максимум (или, возможно, в нескольких направлениях)

Наблюдение этих интерференционных максимумов позволяет сделать заключение о длине волны, если пространственная структура кристалла известна, и, наоборот, если известна длина волны, то можно сделать заключение о структуре кристалла.

При выводе формулы Брэгга – Вульфа (6.3) не учитывалось преломление волн при входе и выходе из кристалла, что нетрудно сделать. Однако для длин волн рентгеновского диапазона коэффициент преломления очень мало отличается от 1.

Методы наблюдения дифракции волн на кристаллах. Известны три способа наблюдения дифракции волн на кристаллах.

1. Способ Лауэ *Монокристалл облучается рентгеновским излучением с непрерывным спектром.* Каждая из систем параллельных поверхностей, проведенных через узлы монокристалла, отражает в соответствующем направлении определенную длину волны Интенсивность отраженного луча будет заметной лишь в том случае, когда атомы в отражающих плоскостях расположены достаточно плотно. Поэтому практически будет наблюдаться отражение лишь от небольшого числа систем плоскостей. *Если на пути лучей, отраженных от различных систем плоскостей, поставить фотопластинку, то на ней получается система пятен – лауэграмма* (рис. 28). *Зная геометрию опыта, можно установить соотношение между лауэграммой, структурой кристалла и длинами волн.*

2. Способ Брэгга. *В этом случае кристалл облучается монохроматическим рентгеновским излучением.* Исследуется отражение от определенной системы параллельных атомных плоскостей при вращении монокристалла. В соответствии с формулой (6 4) *отражение происходит лишь при некоторых углах скольжения. Измерив угол и знак* λ, *по формуле* (6.4) *можно рассчитать* d *для системы параллельных плоскостей, от которой происходит отражение.*

Вместо вращения кристалла при практическом осуществлении опыта часто бывает удобнее изменять направление падающих лучей, оставляя кристалл неподвижным (рис 30). В принципиальном отношении это ничего нового по сравнению с вращением кристалла не содержит.

3. Способ Дебая – Шерера Монокристаллы достаточно больших размеров получать трудно. Гораздо проще получить порошок, который состоит из маленьких монокристаллов, ориентированных беспорядочно. Кроме того, часто возникает необходимость исследовать поликристаллы вместо монокристаллов по другим обстоятельствам. Для этого применяется способ Дебая – Шерера.

Если данный поликристаллический порошок облучать монохроматическим рентгеновским излучением, то среди составляющих его монокристаллов всегда найдутся такие, ориентация которых относительно падающего пучка удовлетворяет условию Вульфа – Брэгга (6.4). Если в направлении падающего луча установить фотопластинку, то ввиду аксиальной симметрии отраженных лучей на пластинке они оставят след в виде кольца (рис. 29). *Так как отражение одновременно происходит от разных систем поверхностей и имеются отражения различных порядков, т. е. при различных значениях* m *в формуле* (6.4), *то на фотопластинке наблюдается система колец. Зная геометрию опыта, длину волны и расположение колец, можно сделать заключение о структуре монокристаллов, а при известной структуре можно вычислить длину волны.*

Все три способа наблюдения дифракции волн на кристаллических структурах были успешно использованы для изучения дифракции рентгеновских лучей. Это позволило экспериментально доказать электромагнитную природу рентгеновского излучения и определить длину волны рентгеновского излучения, поскольку межатомные расстояния кристаллов можно оценить независимо от дифракции рентгеновских лучей, зная

удельную массу и атомную (или молярную) массу. Это позволило установить, что длины волн рентгеновского излучения имеют порядок размеров атомов и поэтому осуществить с ними интерференционный опыт типа опыта Юнга (см. рис. 24) весьма затруднительно. Впрочем, позднее были осуществлены опыты и такого типа.

На основании дифракционных явлений были созданы приборы, позволяющие измерить с большой точностью длины волн рентгеновского излучения Это открыло дорогу к широкому кругу экспериментов в области физики рентгеновских лучей, приведших к открытию новых явлений, например эффекта Комптона (см. § 2). Основанный на этих явлениях рентгеноструктурный анализ остался и до настоящего времени одним из очень эффективных методов изучения структуры вещества. Использование дифракции на кристаллах для управления рентгеновскими лучами лежит в основе рентгеновской оптики, получившей особенно большое развитие в последние годы.

Учет преломления рентгеновских лучей. Преломление рентгеновских лучей обусловлено разной скоростью распространения волн в среде и в вакууме. Различие в фазовых скоростях волн приводит к изменению условия Брэгга – Вульфа (6.3). В этом случае (см. рис. 27) надо принять во внимание, что угол падения $\theta_{пд}$ не равен углу преломления $\theta_{пр}$. Поэтому вместо (6.1) для оптической разности хода получаем выражение $\Delta = n(|AB| + |BC|) - |AD|$, где n – показатель преломления среды относительно вакуума (если луч падает на поверхность кристалла из вакуума). Эта формула справедлива как при $n > 1$, так и при $n < 1$. Заметим, что для рентгеновских лучей $n < 1$. Учитывая, что $|AB| + |BC| = 2d/\cos\theta_{пр}$, $|AD| = 2d\,\mathrm{tg}\,\theta_{пр}\sin\theta_{пд}$, и принимая во внимание закон преломления $\sin\theta_{пр}/\sin\theta_{пд} = n$, вместо (6.2) находим

$$\Delta = 2dn/\cos\theta_{пр} + 2dn\sin^2\theta_{пр}/\cos\theta_{пр} = 2nd\cos\theta_{пр} \qquad (6.5)$$

Тогда условие отражения [см. (6.3)] имеет вид

$$2nd\cos\theta_{пр} = m\lambda, \qquad (6\,6)$$

где $\theta_{пр}$ – угол преломления (а не падения!), λ – длина волны в вакууме (а не в среде!).

7. Эффект Рамзауэра – Таунсенда

Обсуждаются эксперименты, позволившие сделать вывод о наличии явления дифракции во взаимодействии отдельного электрона с отдельным атомом

Классификация столкновений электронов с атомами. При прохождении через газ электроны сталкиваются с молекулами газа. Столкновения, не сопровождающиеся изменением внутренней энергии молекул газа, называются *упругими*. Кинетическая энергия электрона при упругом столкновении практически не меняется. Строго говоря, некоторая доля кинетической энергии переходит в кинетическую энергию молекулы или, наоборот, приобретается от молекулы в зависимости от условий столкновения, однако эта доля по порядку величины равна отношению масс электрона и молекулы, т. е $(m_e/m_{мол}) \sim 10^{-4}$, и ею можно пренебречь.

Столкновения, в результате которых внутренняя энергия молекулы и кинетическая энергия электрона изменяются, называются *неупругими* Неупругие столкновения бывают двух родов. При неупругом столкновении первого рода электрон отдает часть

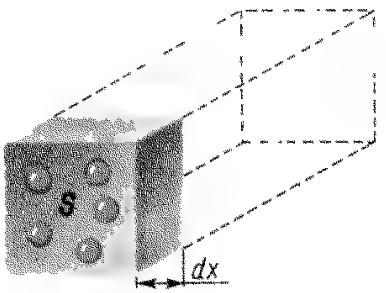
своей энергии на возбуждение молекулы. Это столкновение может, в частности, привести к ионизации молекулы, т. е. к отрыву от молекулы одного или нескольких электронов. Кинетическая энергия электрона при неупругом столкновении первого рода уменьшается.

Неупругие столкновения второго рода могут происходить лишь между молекулами в возбужденных состояниях и электронами. В результате столкновения часть энергии возбуждения молекулы или вся эта энергия передается электрону, кинетическая энергия которого увеличивается. Внутренняя энергия молекулы при этом уменьшается.

При столкновении с молекулой (или атомом) электрон движется с ускорением и, следовательно, может испустить фотон. В результате энергия электрона уменьшится. Следовательно, этот процесс может рассматриваться как неупругое столкновение, которое отличается от неупругого столкновения первого рода лишь тем, что потерянная электроном энергия переходит не к молекуле, а уносится излученным фотоном.

Поперечное сечение. Столкновение электрона с молекулой, приводящее к тому или иному результату, является случайным событием и может описываться только вероятностно. Вероятность столкновения с конкретным результатом описывается с помощью понятия поперечного сечения.

Электрон считается точечной частицей, а молекула, столкновение с которой рассматривается, моделируется в виде шара, площадь поперечного сечения которого σ. Это воображаемая, а не геометрическая площадь. Ее значение для одной и той же молекулы различно для разных процессов. Площадь σ принимается такой, чтобы



31

К определению поперечного сечения

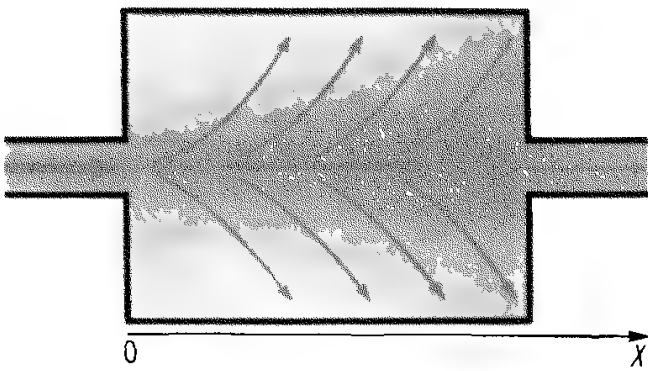
вероятность рассматриваемого результата столкновения была равна вероятности того, что электрон, двигаясь в газе прямолинейно без взаимодействия, сталкивается с одной из молекул.

Пусть электрон падает на площадь S объема, в котором расположены молекулы с концентрацией n_0 (рис. 31). В слое толщиной dx в направлении движения электрона находится число молекул $n_0 S dx$, а сумма их поперечных сечений, которая как бы закрывает собой часть площади S, равна $dS = \sigma n_0 S dx$. Отсюда следует, что вероятность попадания электрона в одну из молекул в слое dx

$$d\mathscr{P} = dS/S = \sigma n_0\, dx \qquad (7.1)$$

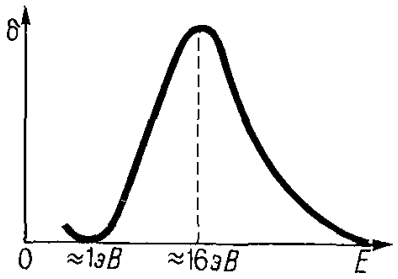
Это определение поперечного сечения σ рассматриваемого процесса. Вероятность $d\mathscr{P}$ может быть либо вычислена теоретически, либо измерена экспериментально, а поперечное сечение σ определяется по формуле (7.1).

Средняя длина свободного пробега. Если столкновение электрона с молекулой независимо от других молекул, то вероятность события растет пропорционально x. Длина пути $\langle l \rangle$, при которой эта вероятность равна единице, называется *средней длиной свободного пробега*. Для ее определения



32

Схема опыта по определению поперечного сечения упругих столкновений электрона с молекулами газа



33

Зависимость поперечного сечения упругого рассеяния электронов на атомах аргона от энергии электрона

из (7.1) получаем уравнение $\sigma n_0 \langle l \rangle = 1$, из которого следует, что

$$\langle l \rangle = 1/(\sigma n_0) \qquad (7.2)$$

Эта величина характеризует длину пути, который в среднем проходит электрон среди молекул, прежде чем произойдет изучаемое событие.

Экспериментальное определение поперечного сечения упругого столкновения электрона с молекулами. Пучок электронов движется в направлении положительных значений оси X в газе (рис. 32). Электроны, сталкиваясь с молекулами газа, меняют направление своего движения и выбывают из пучка. Поэтому плотность потока электронов в пучке уменьшается по мере их движения вдоль оси X. Ясно, что ослабление плотности потока электронов dI при прохождении слоя dx газа равно числу столкновений электронов пучка с молекулами газа в этом слое. Так как вероятность столкновения каждого из электронов пучка равна (7.1), то ослабление плотности потока электронов равно $I d\mathscr{P}$. Отсюда получаем следующее уравнение для плотности потока электронов в пучке:

$$dI(x) = -I(x)\sigma n_0 dx \qquad (7.3)$$

Знак минус учитывает, что плотность потока электронов убывает с ростом x, т. е. по мере продвижения пучка в газе. Решение (7.3) имеет вид

$$I(x) = I(0)\exp(-\sigma n_0 x) = I(0)\exp(-x/\langle l \rangle) \qquad (7.4)$$

Плотность потока электронов может быть измерена, например, с помощью цилиндра Фарадея, концентрация молекул газа известна по давлению и температуре По этим данным можно вычислить поперечное сечение.

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)}. \qquad (7.5)$$

Эффективное сечение упругого рассеяния зависит от энергии. Очевидно, что чем больше энергия электрона, тем меньше он будет отклоняться при столкновении от направления своего движения при прочих равных условиях. Это означает, что поперечное сечение упругого рассеяния электрона атомами уменьшается с увеличением энергии электрона Это уменьшение подтверждается более точными количественными расчетами.

Эффект Рамзауэра – Таунсенда. Рамзауэр исследовал (1921) упругое рассеяние электронов на атомах аргона при энергиях электрона от меньше чем одного до нескольких десятков

электрон-вольт. Одновременно аналогичные исследования проводились Таунсендом. Они измерили зависимость поперечных сечений упругого рассеяния электронов на молекулах газа в зависимости от энергии электрона. В результате этих исследований было обнаружено замечательное явление, получившее название эффекта Рамзауэра – Таунсенда. Оно состоит в следующем. При уменьшении энергии электрона от нескольких десятков электрон-вольт поперечное сечение его упругого рассеяния на аргоне растет, как это и предсказывается теорией. Затем при энергии электрона около 16 эВ поперечное сечение достигает максимума и при дальнейшем уменьшении энергии электрона уменьшается. При энергии электрона примерно 1 эВ поперечное сечение близко к нулю и затем начинает увеличиваться (рис. 33).

Увеличение эффективного сечения с ростом энергии электрона и тем более почти полное исчезновение рассеяния вблизи энергии 1 эВ нельзя понять с точки зрения классических представлений,
так как при этой энергии атомы аргона становятся как бы несуществующими для электронов и электроны пролетают сквозь них без столкновения. Дальнейшие опыты показали, что такое удивительное поведение поперечного сечения упругого рассеяния электронов свойственно не только атомам аргона, но и атомам всех инертных газов

Интерпретация эффекта Рамзауэра – Таунсенда. В течение нескольких лет после открытия эффект Рамзауэра – Таунсенда не находил удовлетворительной интерпретации Лишь несколько лет спустя стало ясно, что он является доказательством наличия у электронов волновых свойств.

Интересно отметить, что точно такой же эффект наблюдали примерно за 100 лет до опытов Рамзауэра – Таунсенда с рассеянием корпускул, которые, по теории Ньютона, образовывали световые пучки. Но в то время это привело к почти мгновенному отказу от корпускулярной теории света Ньютона и торжеству волновой теории Френеля, которая была прямой наследницей теории Гюйгенса, вытесненной примерно за полтора века до этого из науки корпускулярной теорией Ньютона. Корпускулярная теория Ньютона была господствующей примерно в течение полутора веков, но после экспериментального обнаружения эффекта, аналогичного эффекту Рамзауэра – Таунсенда, была в течение нескольких месяцев всеми отвергнута. Напомним эту историю.

Юнг наблюдал (1801) интерференцию (см. рис. 24), однако при ее истолковании ограничился лишь качественными соображениями. Поэтому его идеи не получили общего признания Созданием теории дифракции и интерференции занялся Френель Он развил теорию в предположении, что свет является волновым движением, а не потоком корпускул, как это принималось в теории Ньютона Когда Френель изложил (1818) свою работу по дифракции света на заседании Французской Академии наук (он участвовал в конкурсе на решение проблемы дифракции и интерферен-

---

** **Эффект Рамзауэра и Таунсенда обусловлен дифракцией электронных волн на молекулах газа По физическому содержанию этот эффект аналогичен образованию «пятна Пуассона» при дифракции света на непроницаемом круглом экране**

* Чем определяется энергия электрона при которой наблюдается эффект Рамзауэра и Таунсенда?

ции света), то Пуассон отметил, что из его теории следует весьма парадоксальный результат. если на пути пучка света поставить непрозрачный круглый экран, то за экраном в центре тени должно наблюдаться светлое пятно («пятно Пуассона»). Такая возможность в рамках господствовавших в то время представлений о природе света казалась невероятной Судьей мог быть только эксперимент. Френель (теоретик) поставил такой эксперимент совместно с Араго, и они обнаружили за непрозрачным экраном светлое пятно. Судьба корпускулярной теории Ньютона была решена этим экспериментом – корпускулярная теория была отвергнута.

Эффект Рамзауэра – Таунсенда объясняется совершенно аналогично возникновению пятна Пуассона, если предположить, что электрон ведет себя как волна. Когда длина волны электрона имеет порядок диаметра атома, должна наблюдаться хорошо выраженная дифракция и за атомом возникает своеобразное «пятно Пуассона», т е. электрон как бы проходит сквозь атом без отклонения и поперечное сечение его рассеяния на атоме близко к нулю

Однако для осознания волновых свойств электрона потребовалось несколько лет.

8. Волны де Бройля

Обсуждаются уравнения де Бройля и свойства волн де Бройля Показывается несостоятельность представления о частице как о волновом пакете

Уравнения де Бройля. Наличие у света корпускулярных свойств в течение длительного времени оставалось незамеченным После обнаружения у электромагнитных волн корпускулярных свойств возникает вопрос, не обладают ли, в свою очередь, материальные частицы волновыми свойствами Утвердительный ответ на этот вопрос дал де Бройль, выдвинув гипотезу, что все материальные частицы обладают не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Необходимо было вывести соотношения, связывающие корпускулярные и волновые свойства частиц. Ясно, что эти соотношения должны быть релятивистски инвариантными.

Состояние движения материальной частицы характеризуется четырехмерным вектором энергии-импульса $(p_x, p_y, p_z, iE/c)$. Плоская волна характеризуется совокупностью величин $(k_x, k_y, k_z, i\omega/c)$, которые также образуют четырехмерный вектор. Релятивистски инвариантное соотношение между этими двумя векторами должно иметь следующий вид·

$$\frac{p_x}{k_x} = \frac{p_y}{k_y} = \frac{p_z}{k_z} = \frac{E}{\omega} = h', \qquad (8\,1)$$

где h' – некоторая постоянная, или

$$E = h'\omega, \qquad \mathbf{p} = h'\mathbf{k}, \qquad (8\,2)$$

где $\mathbf{p}$ и $\mathbf{k}$ – трехмерный вектор импульса частицы и волновой вектор. Де Бройль отождествил постоянную h' в (8.2) с универсальной постоянной $\hbar$, входящей в формулы (1.2) и (1.7). т е. принял, что

$$h' = \hbar, \qquad (8.3)$$

где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка. Основанные на этом предположении эксперименты в последующем полностью это обосновали. Соотношения

$$E = \hbar\omega, \qquad (8.4)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \qquad (8\,5)$$

выражающие связь между корпускулярными и волновыми свойствами частиц, называются *уравнениями де Бройля*.

Плоские волны и фазовая скорость. Из оптики известно, что плоская волна с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$ может быть представлена в комплексной форме в виде функции

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\,\mathbf{r})}, \qquad (8.6)$$

где A – амплитуда волны. На основании уравнений (8.4) и (8.5) можно сказать, что волновые свойства частицы, имеющей импульс $\mathbf{p}$ и энергию E, описываются плоской волной

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\,\mathbf{r})} \qquad (8.7)$$

Фазовой скоростью волны называется скорость, с которой движутся точки волны с постоянной фазой. Если ось X направлена по вектору $\mathbf{p}$, то условие постоянства фазы $Et - px = \text{const}$ Фазовая скорость волн де Бройля вычисляется в результате дифференцирования этого уравнения по времени:

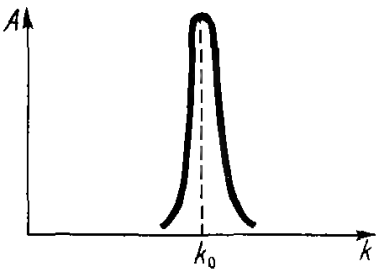
$$E - p\,dx/dt = 0, \qquad (8.8)$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = v_{\text{ф}} = E/p = \frac{mc^2}{mv} = c\frac{c}{v}, \qquad (8.9)$$

где v – скорость частицы.

Бройль Луи Виктор де (1892 - 1987) Французский физик, один из создателей квантовой теории Открыл волновую природу электрона Автор работ по теории атомного ядра, распространения электромагнитных волн в волноводах, истории и методологии физики



34

Распределение амплитуд в группе волн

Так как $v < c$, то фазовая скорость волн де Бройля всегда больше скорости света

Однако это не составляет какого-либо противоречия с теорией относительности, которая запрещает существование скоростей, бóльших скорости света. Утверждение теории относительности справедливо лишь для процессов, связанных с переносом массы и энергии. Фазовая же скорость волны не характеризует скорость переноса энергии и массы частицы. Их перенос характеризуется скоростью частицы, которая определяется не фазовой, а групповой скоростью волн де Бройля.

Волновой пакет и групповая скорость. Из плоских волн можно построить группу волн, т.е. совокупность волн, волновые числа которых k заключены в достаточно узком интервале. Математически эту группу волн можно представить следующим образом:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{-i[\omega(k)t - kx]}\,dk, \qquad (8.10)$$

где $A(k)$ отлична от нуля лишь в узком интервале волновых чисел $(k_0 - \varepsilon,\ k_0 + \varepsilon)$ (рис 34). Множитель $1/(2\pi)$ введен для того, чтобы согласовать выражение (8.10) с обозначениями, принятыми в теории интегралов Фурье.

Волновой пакет, представляемый функцией (8.10), зависит от (x, t). Он отличается от нуля в некоторой области значений x, а его форма и размеры меняются с течением времени. Из общих свойств преобразований Фурье можно сделать заключение о длине волнового пакета в пространстве:
чем в более узком интервале волновых чисел амплитуда $A(k)$ в (8.10) отлична от нуля, тем больше пространственные размеры волнового пакета.

Если амплитуда $A(k)$ отлична от нуля в достаточно малом интервале значений волнового числа k вблизи k_0, то функцию $\omega(k)$ можно разложить в ряд Тейлора в точке k_0 и ограничиться первым членом по $k - k_0$:

$$\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0)\,\mathrm{d}\omega_0/\mathrm{d}k_0, \qquad (8.11)$$

где $\omega_0 = \omega(k_0)$, $\mathrm{d}\omega_0/\mathrm{d}k_0 = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k\big|_{k=k_0}$.

Тогда [см. (8.10)]

$$\Psi = \exp\{-\imath[\omega_0 - k_0(\mathrm{d}\omega_0/\mathrm{d}k_0)]t\} \times \times \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} A(k)\exp\left[\imath k\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t\right)\right]\mathrm{d}k. \qquad (8.12)$$

Формула (8 10) при $t = 0$ принимает вид

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} A(k)\mathrm{e}^{\imath kx}\,\mathrm{d}k, \qquad (8\ 13)$$

где $\Psi(x, 0)$ описывает волновой пакет в пространстве в начальный момент времени. Из (8.13) следует, что

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} A(k)\exp\left[\imath k\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t\right)\right]\mathrm{d}k = = \Psi\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t, 0\right). \qquad (8.14)$$

Тогда [см. (8.12)]

$$\Psi(x,t) = \Psi\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t, 0\right) \times \times \exp\left[-\imath\left(\omega_0 - k_0\frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}\right)t\right]. \qquad (8.15)$$

Амплитуда этого волнового пакета

$$|\Psi(x,t)| = \left|\Psi\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t, 0\right)\right|. \qquad (8.16)$$

Следовательно,
волновой пакет в первом приближении движется без изменения формы

Скорость его движения определяется дифференцированием по t условия постоянства аргумента функции в правой части (8.16):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(x - \frac{\mathrm{d}\omega_0}{\mathrm{d}k_0}t\right) = 0. \qquad (8.17)$$

Она называется *групповой скоростью волнового пакета* и равна

$$v_{\mathrm{г}} = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k\big|_{k=k_0}. \qquad (8\ 18)$$

Для волн де Бройля

$$v_{\mathrm{г}} = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k = \mathrm{d}E/\mathrm{d}p \qquad (8\ 19)$$

Учитывая, что $E = c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2}$, получаем

** **Волна де Бройля описывает волновые свойства микрочастиц, но не свидетельствует о возможности представления микрочастиц волнами Микрочастицы нельзя также представить волновым пакетом Волны де Бройля обладают дисперсией в свободном пространстве (в вакууме) Групповая скорость волны де Бройля равна скорости микрочастицы, а ее фазовая скорость всегда больше скорости света**

* Каково универсальное соотношение между групповой и фазовой скоростями волн де Бройля?

$$v_г = cp/\sqrt{p^2 + m_0^2c^2} = c^2p/E = \\ = c^2mv/(mc^2) = v \qquad (8.20)$$

Групповая скорость волны де Бройля равна скорости частицы, свойства которой описываются посредством этих волн

Сравнение (8.20) с (8.9) приводит к весьма важному универсальному соотношению между фазовой и групповой скоростями волн де Бройля:

$$v_ф v_г = c^2 \qquad (8\ 21)$$

Формула (8 20) наводит на мысль представить частицу в виде волнового пакета. Такая идея кажется очень привлекательной, потому что в одном образе объединяет волну и частицу, но она несостоятельна.

Несостоятельность гипотезы волнового пакета. Главный аргумент против этой гипотезы заключается в следующем Частица является стабильным образованием. В процессе своего движения частица как таковая не изменяется Такими же свойствами должен обладать и волновой пакет, претендующий представлять частицу. Поэтому надо потребовать, чтобы с течением времени волновой пакет сохранял свою пространственную форму или по меньшей мере сохранял свою ширину Однако именно этим необходимым свойством волновой пакет не обладает только в первом приближении, как это видно из (8.15), он сохраняет свою форму и ширину. Учет следующих членов в разложении (8.11) показывает, что волновой пакет с течением времени расплывается и не сохраняет ни свою форму, ни ширину Причиной расплывания волнового пакета является дисперсия фазовых скоростей составляющих его волн, вследствие чего более быстрые волны уходят вперед, а более медленные отстают от волн со средней скоростью. Поэтому представление частицы в виде волнового пакета несостоятельно

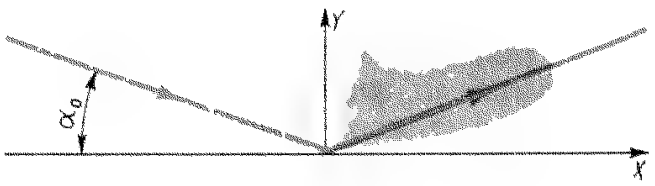
Однако такое заключение справедливо лишь для волн, описываемых линейными уравнениями. Для нелинейных волн ситуация другая – возможны уединенные волны («солитоны»), которые пространственно сосредоточены в малой области пространства и распространяются без изменения своей формы и размеров Хотя солитоны были открыты более 100 лет назад, особенно большой интерес возник к ним в настоящее время в связи с решением некоторых задач квантовой механики Затем солитонные решения были найдены во многих явлениях, описываемых нелинейными дифференциальными уравнениями. Солитоны также рассматривались в качестве кандидатов на роль частиц Однако достаточно удовлетворительных результатов в этом направлении не получено.

9. Экспериментальные подтверждения волновых свойств корпускул

Описываются эксперименты по проверке правильности представлений о волновых свойствах корпускул.

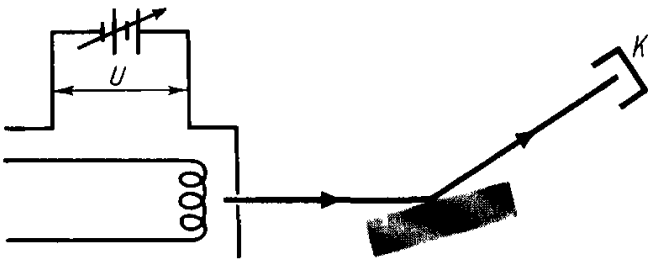
Длина волн де Бройля. Волновые свойства наиболее отчетливо проявляются в явлениях дифракции, условия наблюдения которой определяются длиной волны Длина волн де Бройля частиц очень мала. Первоначально покоящаяся частица с зарядом e и массой m в результате прохождения разности потенциалов U приобретает скорость v, которую можно определить из закона сохранения энергии, имеющего в случае нерелятивистских скоростей $v \ll c$ вид

$$^1/_2mv^2 = eU, \qquad (9\ 1)$$



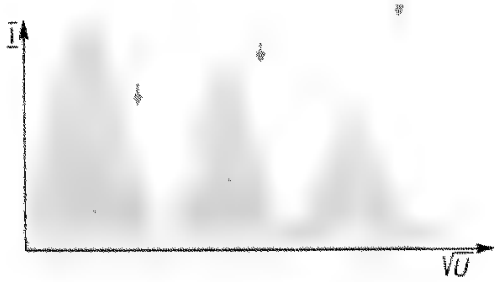
35

Полярная диаграмма интенсивности отраженного пучка электронов от монокристалла никеля



36

Схема опыта Дэвидсона и Джермера



37

Зависимость интенсивности отраженного пучка электронов от кристалла никеля при изменении их энергии (угол падения пучка постоянен)

откуда $v = \sqrt{2eU/m}$ Длина волны де Бройля

$$\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2emU} \qquad (9.2)$$

Для электрона $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ кг и

$$\lambda = \sqrt{150/U} \cdot 10^{-10}\ \text{м} = (1{,}2/\sqrt{U})\ \text{нм}, \qquad (9.3)$$

где U – напряжение, В Из (9.3) следует, что при энергиях электронов порядка нескольких электрон-вольт длина волн де Бройля имеет порядок 1 нм, т.е. порядок атомных расстояний в кристаллах. Поэтому волновые свойства электронов при таких энергиях можно обнаружить в опытах по дифракции на кристаллах (см. § 6).

Опыты Дэвидсона и Джермера. Дэвидсон и Джермер наблюдали отражение электронного пучка от поверхности кристалла.

В первом опыте на монокристалл никеля направляли электроны с энергией в несколько десятков электронвольт Затем, изменяя угол падения электронов на поверхность кристалла, фиксировали изменение интенсивности отраженного пучка. Зависимость интенсивности отраженного пучка от угла скольжения α показана на рис. 35 На полярной диаграмме отчетливо виден максимум интенсивности отражения при угле α_0.

Во втором опыте при фиксированном угле падения электронного пучка на кристалл измерялась интенсивность отраженного пучка в зависимости от энергии (т.е. от изменяющейся разности потенциалов). Интенсивность пучка отраженных электронов измерялась по силе тока от коллектора электронов K (рис. 36). Результаты эксперимента показаны на рис. 37.

Результаты опытов Дэвидсона и Джермера получили объяснение (1927) как проявление волновой природы электронов и дали количественное подтверждение справедливости формул де Бройля.

В теоретическом плане анализ дифракции электронных волн полностью совпадает с дифракцией рентгеновских лучей (см. § 6). В опытах Дэвидсона и Джермера дифракция электронных волн наблюдалась по

методу Брэгга. Атомная структура кристаллов никеля известна из опытов по дифракции рентгеновских лучей. Длина электронных волн дается формулой (9.3), а угол, при котором наблюдается максимум интенсивности отражения, может быть найден по формуле Вульфа–Брэгга. Сравнение полученного результата с экспериментально найденным значением α_0 позволяет произвести сравнение формулы де Бройля с экспериментом. Формула де Бройля была достаточно хорошо подтверждена.

Во втором опыте при неизменном угле скольжения α максимум отражения наблюдается при условии

$$n\lambda_n = 2d\sin\alpha \quad (n = 1, 2, \ldots). \tag{9.4}$$

Учитывая (9.2), это соотношение можно представить в виде

$$\sqrt{U_n} = \left(\frac{\pi\hbar}{d\sin\alpha}\right)\frac{1}{\sqrt{2em}}n = \text{const}\ n, \tag{9.5}$$

т.е. максимумы отражения отстоят друг от друга на равном расстоянии $\sqrt{U}$. В эксперименте характер зависимости (9.5) подтвердился (рис. 37), однако наблюдалось некоторое расхождение с предсказаниями теории. Стрелками на рис 37 показаны положения максимумов по теории. Видно, что между положениями экспериментальных и теоретических максимумов наблюдается систематическое расхождение, которое уменьшается с увеличением энергии электронов. Систематический характер расхождений между теорией и экспериментом свидетельствует о том, что в теории отсутствуют некоторые существенные факторы. В данном случае при выводе формулы Вульфа–Брэгга не принято во внимание преломление электронных волн.

Учет преломления электронных волн. Для вывода электрона из объема металла требуется затратить энергию, равную работе выхода (1.4). Следовательно, при входе электрона в металл его энергия и скорость увеличиваются и соответственно изменяется фазовая скорость волн де Бройля. Это означает, что на поверхности металла происходит преломление электронных волн.

Показатель преломления n волны относительно вакуума равен отношению фазовой скорости $v_{\text{ф в}}$ волны в вакууме к фазовой скорости $v_{\text{ф с}}$ в среде·

$$n = v_{\text{ф в}}/v_{\text{ф с}} \tag{9.6}$$

Для волн де Бройля справедливо соотношение (8.9), и поэтому (9.6) принимает вид

$$n = v_{\text{с}}/v_{\text{в}}, \tag{9.7}$$

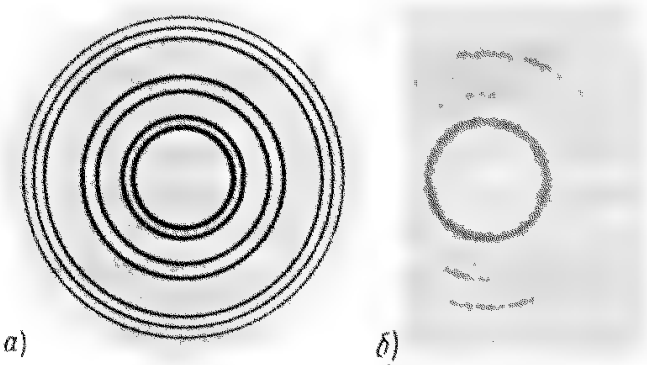
где $v_{\text{с}}$ и $v_{\text{в}}$ – скорости частицы в среде и в вакууме. Если $E_{\text{к}}$ – кинетическая энергия частицы в вакууме, то ее кинетическая энергия в среде $E_{\text{к}} + A$. Поскольку $E_{\text{к}} = {}^1/_2 mv_{\text{в}}^2$, $E_{\text{к}} + A = {}^1/_2 mv_{\text{с}}^2$, находим

$$n = (E_{\text{к}} + A)^{1/2}/E_{\text{к}}^{1/2} = (1 + A/E_{\text{к}})^{1/2} \tag{9.8}$$

Обычно кинетическую энергию выражают через ускоряющий потенциал $U = E_{\text{к}}/e$, а работу выхода – через внутренний потенциал металла $U_0 = A/e$. Тогда [см. (9.8)]

$$n = (1 + U_0/U)^{1/2}. \tag{9.9}$$

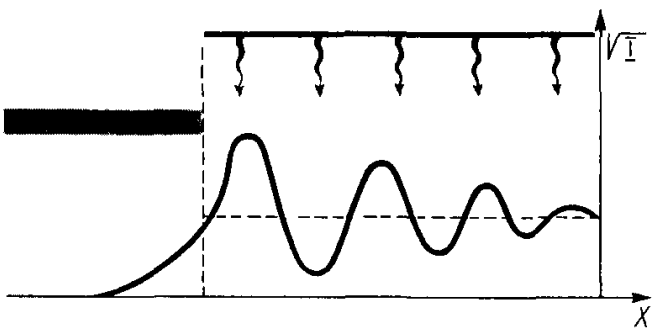
Дальнейший вывод «оптической» разности хода $\Delta = \Delta_{\text{г}} n$, где $\Delta_{\text{г}}$ – геометрическая разность хода, точно такой же, как при выводе формулы Вульфа–Брэгга (6.3) на основании рис. 27; надо лишь учесть преломление электронных волн. Понимая под Δ «оптическую» разность хода, вместо (6.1) получаем (рис. 27 с учетом преломления)



а) *б)*

38

Электронограммы листков серебра (*а*) и золота (*б*) в опытах Томсона и Тартаковского



39

Интенсивность волны при дифракции на прямолинейном крае полубесконечной плоскости

$$\Delta = n(|AB| + |BC|) - |AD|. \qquad (9\,10)$$

Учитывая, что $|AB| + |BC| = 2d/\cos\theta_{пр}$, $|AD| = 2d\operatorname{tg}\theta_{пр}\sin\theta_{пд}$, находим

$$\Delta = 2dn/\cos\theta_{пр} - 2d\operatorname{tg}\theta_{пр}\sin\theta_{пд}, \qquad (9.11)$$

где $\theta_{пр}$ и $\theta_{пд}$ – углы падения и преломления. По закону Снеллиуса, $\sin\theta_{пд} = n\sin\theta_{пр}$. Тогда [см. (9.11)]

$$\Delta = 2nd\cos\theta_{пр}. \qquad (9.12)$$

Отсюда находим условие Вульфа–Брэгга с учетом преломления:

$$2nd\cos\theta_{пр} = m\lambda, \qquad (9\,13)$$

где λ – длина волны электрона вне металла, $\theta_{пр}$ – угол преломления, m – целое число.

Эту формулу можно выразить через угол падения $\theta_{пд}$, учитывая, что $\cos\theta_{пр} = \sqrt{1 - \sin^2\theta_{пр}} = \sqrt{1 - \sin^2\theta_{пд}/n^2}$.

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_{пд}} = m\lambda \qquad (9.14)$$

Поскольку $\sin\theta_{пд} = \cos\alpha$, где α – угол скольжения, условие (9.14) может быть записано также в виде

$$2d\sqrt{n^2 - \cos^2\alpha} = m\lambda \qquad (9\,15)$$

Опыты Томсона и Тартаковского. Для наблюдения дифракции электронов Томсон и Тартаковский использовали метод Дебая–Шерера. При пропускании пучка электронов через металлическую поликристаллическую пластину рассеянные электроны должны дать на фотографической пластинке систему интерференционных колец (см. § 6).

В опытах Томсона и Тартаковского такая система интерференционных колец действительно наблюдалась. Однако для объяснения результата этих опытов возможно предположение, что система интерференционных колец порождается не рассеянными электронами, а вторичным рентгеновским излучением, возникающим в результате падения пучка электронов на пластину Для того чтобы убедиться в ошибочности такого предположения, на пути рассеянных электронов между металлической пластинкой и фотопластинкой создается дополнительное магнитное поле. Оно не влияет на рентгеновское излучение и, следовательно, не должно искажать интерференционной картины, если она порождается рентгеновским излучением Если же интерференционная картина порождается рассеянными электронами, то

магнитное поле должно ее исказить. Такого рода проверка показала, что дифракционная картина обусловливается именно электронами, а не вторичным рентгеновским излучением. Г. П. Томсон осуществил опыты с быстрыми электронами (17,5 - 56,5 кэВ), а П. С. Тартаковский – со сравнительно медленными (до 1,7 кэВ). Вид электронограмм листков серебра и золота приведен на рис. 38.

Количественный анализ результатов опытов полностью подтвердил правильность уравнений де Бройля.

Опыты по дифракции электронов без использования кристаллов. С точки зрения классических представлений о дифракции электромагнитных волн описанные выше опыты демонстрируют дифракцию электронных волн посредством деления их амплитуды. Дифракция электронных волн наблюдается также посредством деления их волнового фронта.

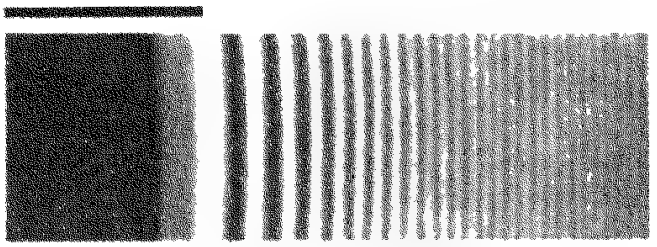
Одним из классических опытов такого рода является дифракция волн на прямолинейном крае полубесконечной плоскости, которая количественно анализируется с помощью спирали Корню В результате дифракции возникают полосы, параллельные прямолинейному краю экрана, видимость которых постепенно уменьшается при удалении от края экрана. Под экраном интенсивность дифрагированной волны плавно уменьшается (рис. 39).

В одном из опытов (Берш, 1956) использовались электроны с энергией 34 кэВ ($\lambda = 5\ 10^{-12}$ м), которые дифрагировали на краю пленки Al_2O_3. Полученные фотографии дифракционной картины аналогичны картинам, давно известным из оптических опытов (рис. 40), и количественно соответствуют формулам де Бройля В других опытах (Мелленштадт и Дюкер, 1956) с электронными волнами наблюдалась дифракция, аналогичная дифракции света с помощью бипризмы Френеля. Роль бипризмы Френеля для электронных волн выполняло неоднородное электростатическое поле (рис. 41), которое возникает при наличии разности потенциалов между нитью *Н* и электродами Э. Потенциал нити должен быть выше потенциала электродов, чтобы при пролете мимо нити на электроны действовали силы притяжения. Полученная при этом дифракционная картина полностью соответствует количественным предсказаниям с помощью формул Френеля. Были проведены также и другие опыты по дифракции электронных волн. Все они надежно подтвердили наличие у электрона волновых свойств и правильность формул де Бройля при количественном описании этих свойств.

Опыты с нейтронами и молекулярными пучками. Длина волны де Бройля обратно пропорциональна массе частицы. Следовательно, при той же скорости длина волны нейтрона или молекулы в тысячи раз меньше, чем длина волны электрона. Для успешного наблюдения дифракции волн на кристаллах необходимо, чтобы длина волны была порядка расстояний между узлами кристаллической решетки. Поэтому для наблюдения дифракции тяжелых частиц необходимо пользоваться частицами с достаточно малыми скоростями.

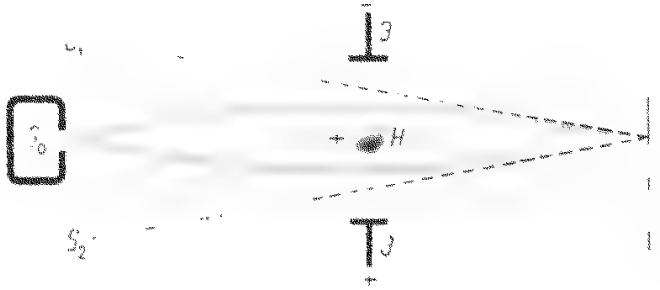
В случае нейтронов можно поль-

** **Явление дифракции микрочастиц на кристаллах и в других условиях служит экспериментальным доказательством наличия волновых свойств микрочастиц Наличие явлений дифракции при очень малых концентрациях потоков частиц служит экспериментальным доказательством волновых свойств отдельных микрочастиц**



40

Картина распределения интенсивности волны при дифракции электронной волны на прямолинейном крае полубесконечной плоскости



41

Схема осуществления опыта по дифракции электронных волн, аналогично опыту по дифракции света с помощью бипризмы Френеля S_0 – источник электронов, S_1 S_2 – мнимые источники

зоваться «тепловыми нейтронами», т.е. нейтронами, энергия которых имеет порядок энергии молекул газа при комнатной температуре (≈ 300 К) Нетрудно подсчитать, что при таких энергиях длина волны нейтрона имеет порядок 10^{-10} м и, следовательно, пригодна для осуществления опытов по дифракции на кристаллах. В качестве источников нейтронов используются ядерные реакции Хотя температура нейтронов в обычных ядерных реакторах несколько выше комнатной, а длина их волны соответственно меньше 10^{-10} м, явление дифракции нейтронов на кристаллах все же удается наблюдать. Интенсивность пучка отраженных от кристалла нейтронов измеряется с помощью счетчиков нейтронов. Одним из счетчиков медленных нейтронов является счетчик, наполненный соединениями бора (чаще всего треххлористым бором). Действие счетчика основано на ядерной реакции $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ В результате реакции нейтрона с ^{10}B образуется α-частица, т.е. заряженная частица. Число образующихся α-частиц определяется по силе ионизационного тока, проходящего через камеру счетчика, находящегося под определенным электрическим напряжением (разностью потенциалов). Нейтроны могут регистрироваться также с помощью фотопластинок. Таким образом, с нейтронными пучками могут проводиться такие же опыты по дифракции, как и с электронами. Аналогичными способами проводятся опыты с молекулярными (и атомными) пучками

Опыты с нейтронными и молекулярными (атомными) пучками полностью подтвердили уравнение де Бройля в применении к тяжелым корпускулам. Благодаря этому было экспериментально доказано, что волновые свойства являются универсальным свойством всех частиц. Они не обусловлены какими-то особенностями внутреннего строения той или иной корпускулы, а отражают общий закон движения частиц.

Опыты при очень слабых потоках частиц. Описанные выше опыты производились с пучками частиц. Поэтому возникает вопрос: являются ли наблюдаемые волновые явления выражением свойств пучка частиц или свойств отдельных частиц? Иначе говоря, можно ли объяснить наблюдаемые в этих опытах волновые эффекты результатом взаимодействия частиц друг с другом?

Для выяснения этого вопроса В. Фабрикантом, Л. Биберманом и

Н. Сушкиным были поставлены (1949) специальные опыты по дифракции электронов в условиях, исключающих взаимодействие дифрагирующих электронов между собой. Электроны направлялись на кристалл с очень малой интенсивностью. Благодаря этому в кристалле не могло дифрагировать одновременно более одного электрона и исключалась возможность взаимодействия между ними в качестве причины дифракции. Дифракционная картина при «индивидуальной» дифракции электронов оказалась абсолютно идентичной картине дифракции от обычного электронного пучка. Так было доказано, что волновыми свойствами обладает индивидуальная частица.

10. Уравнение для волн де Бройля

Записывается уравнение Гельмгольца для волны де Бройля, характеризующей движение частицы в потенциальном поле

Уравнение Гельмгольца для волн де Бройля. Уравнение Гельмгольца (5.3) описывает волны разнообразной природы в однородных средах и вакууме с постоянной частотой Постоянство длины волны не предполагается Поэтому *представляется разумным применить это уравнение для описания волн де Бройля, характеризующих волновые свойства корпускул*

Соотношение де Бройля

$$E = \hbar\omega \qquad (10\,1)$$

показывает, что условие $\omega = \text{const}$ влечет за собой удовлетворение равенства $E = \text{const}$. Следовательно, уравнение Гельмгольца можно применить для волн де Бройля при описании движения корпускул в потенциальных полях, когда их полная энергия постоянна:

$$E = p^2/(2m) + E_{\text{п}} = \text{const}, \qquad (10\,2)$$

где $p^2/(2m) = E_{\text{к}}$ – кинетическая и $E_{\text{п}}$ – потенциальная энергия корпускулы. Из соотношения де Бройля

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \qquad (10\,3)$$

с учетом (10.2) следует равенство

$$k^2 = (2m/\hbar^2)\,(E \quad E_{\text{п}}) \qquad (10\,4)$$

Подставляя выражение (10.4) для k^2 в (5.3), получаем уравнение

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + (2m/\hbar^2)\,(E - E_{\text{п}})\,\Psi(\mathbf{r}) = 0, \qquad (10.5)$$

называемое *стационарным уравнением Шредингера.*

Уравнение Шредингера. Изложенные в § 5 и в начале этого параграфа соображения делают весьма вероятным предположение, что уравнение (10.5) правильно описывает движение корпускул с учетом их волновых свойств. Однако правильность этого предположения может быть подтверждена лишь согласием выводов из этого уравнения с результатами эксперимента.

Уравнение (10.5) является уравнением в частных производных, которое имеет решение для непрерывной, однозначной и конечной во всех точках функции $\Psi(\mathrm{r})$ не при всех значениях E, а лишь при определенных значениях, называемых собственными.

Шредингер после формулировки этого уравнения сразу же применил его к атому водорода и получил для собственных значений энергии спектр, точно совпадающий со спектром ато-

---

** **Уравнение Гельмгольца успешно описывает волны разнообразной природы Оно было успешно применено для анализа явлений дифракции электромагнитных волн Это делает вероятным успешность применения уравнения Гельмгольца для описания волн де Бройля**

* При каких условиях можно применять уравнение Гельмгольца для описания волн?

ма водорода по старой теории Бора, который с большой точностью совпадал со всеми известными экспериментальными данными. Так было показано, что уравнение (10.5) действительно правильно описывает движение электрона в потенциальном электрическом поле

Оно было принято в качестве основного уравнения стационарных состояний квантовой механики практически сразу же после его опубликования Шредингером. Однако интерпретация физического содержания этого уравнения явилась предметом многочисленных работ и дискуссий, продолжающихся до настоящего времени. В частности, важным является вопрос о физическом смысле функции $\Psi(\mathbf{r})$, которая называется волновой функцией. Если функцию $\Phi(\mathbf{r})$ в (5.3) интерпретировать так, как в § 5, то $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ *при соответствующей нормировке следует считать плотностью вероятности нахождения частицы в точке* **r**.

Задачи

2.1. Какова длина волны де Бройля протона и электрона, энергия которых равна средней кинетической энергии теплового движения молекул при комнатной температуре?

2.2. Постоянная кристаллической решетки равна $d = 6{,}5$ нм Пучок электронов падает на естественную грань монокристаллов Угол скольжения электронного пучка $\alpha = 30°$ Наблюдение отраженных электронов производится под углом, равным углу падения Пренебрегая преломлением электронных волн, определить энергии электронов, при которых наблюдаются два первых максимума отражения

2.3. В опытах по дифракции электронов на поликристаллической фольге найдено, что диаметр дифракционного кольца, соответствующего отражению первого порядка от плоскостей межплоскостным расстоянием d, равен $r = 3\ 10^{-2}$ м Расстояние от фольги до экрана $l = 15\ 10^{-2}$ м Найти d Энергия электронов 200 эВ

2.4. Имеется кристалл NiO с простой кубической структурой, аналогичной структуре кристалла NaCl, молярная масса вещества которого $M = 7{,}469\ 10^{-2}$ кг/моль, плотность $\rho = 7{,}45\ 10^3$ кг/м^3 Найти угол, под которым должен быть ориентирован кристалл относительно направления падающего рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0{,}2$ нм, чтобы получить брэгговское отражение первого порядка

2.5. Определить длину волны де Бройля электрона, кинетическая энергия которого $1{,}6\ 10^{-17}$ Дж

2.6. Найти энергию и импульс рентгеновского фотона с длиной волны 0,1 нм, а также кинетическую энергию и импульс электрона, длина волны де Бройля для которого имеет то же значение 0,1 нм

2.7. Чему равна длина волны де Бройля электрона, релятивистская масса которого $5{,}25\ 10^{-30}$ кг?

2.8. Чему равна длина волны де Бройля электрона, движущегося со скоростью 0,9 скорости света?

2.9. Чему равны волновое число k и длина волны де Бройля электрона с кинетической энергией $E_к = 240$ эВ?

Ответы

2.1. 0,15 нм, 6,5 нм **2.2.** 1,68 эВ, 6,7 эВ **2.3.** 0,31 нм **2.4.** 29,6° **2.5.** 0,125 нм. **2.6.** 12,4 кэВ; $6{,}6\ 10^{-24}$ кг м/с, 154 эВ, $6{,}6\ 10^{-24}$ кг м/с **2.7.** 0,42 нм **2.8.** 0,106 нм **2.9.** $7{,}94\ 10^{10}$ м$^{-1}$, 0,0792 нм

3

ДИСКРЕТНОСТЬ АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ

11

Излучение черного тела

12

Опыты Франка и Герца

13

Атомные спектры

14

Ядерная модель атома

15

Опыты Штерна и Герлаха

Энергия атомной системы не может изменяться непрерывно Атомная система может обладать лишь определенным набором значений энергии, образующим дискретный ряд Энергия атомной системы квантована. Каждое из возможных значений энергии относится к конкретному состоянию атомной системы Переход от одного атомного состояния к другому совершается скачком Возможные состояния атомной системы составляют дискретный набор атомных состояний

11. Излучение черного тела

Описывается развитие проблемы излучения черного тела, при решении которой физика впервые встретилась с квантовыми закономерностями Излагаются первоначальное решение этой проблемы Планком и элементарная квантовая теория излучения черного тела

Классическая теория излучения черного тела. В последней четверти XIX в. было завершено построение термодинамики и создана теория электромагнитных явлений Термодинамика удовлетворительно описывала широкий круг явлений, связанных с веществом, т.е с корпускулярной формой материи Теория электромагнетизма удовлетворительно описывала явления, связанные с электромагнитным полем и, в частности, с электромагнитными волнами и светом, электромагнитная природа которого была теоретически открыта Максвеллом В форме электромагнитных волн электромагнитное поле обрело свое самостоятельное существование, независимое от зарядов и токов, которыми оно порождается. В науку вошло представление о полевой форме материи в виде излучения. Возник вопрос о законах взаимопревращения материи в полевой и корпускулярной форме, или, другими словами, вопрос о взаимопревращении излучения и вещества. Представлялось естественным, что этот вопрос можно решить в рамках классической физики, поскольку каждая из форм материи хорошо описывалась соответствующей классической теорией. Первое указание на недостаточность классической физики для понимания взамоотношения этих форм материи было получено при изучении излучения черного тела.

Из опыта известно, что раскаленные до высоких температур тела начинают светиться, т е. испускать электромагнитные волны видимого диапазона При более низких температурах тела самостоятельно не светятся, но излучают преимущественно электромагнитные волны вне видимого диапазона. Поэтому прежде всего возник вопрос о законах этого излучения. Необходимо было найти зависимость энергетической светимости от температуры Энергетическая светимость M определяется как мощность излучения $\mathrm{d}P$ с элемента поверхности по всем направлениям, отнесенная к площади элемента поверхности $\mathrm{d}\sigma$:

$$M = \mathrm{d}P/\mathrm{d}\sigma \qquad (11\,1)$$

Стефан показал (1874), что энергетическая светимость равна мощности излучения с единицы поверхности:

$$M = \varepsilon\sigma T^4, \qquad (11\,2)$$

где $\varepsilon \leqslant 1$ – коэффициент излучения теплового излучателя, или просто коэффициент излучения (коэффициент черноты); T – термодинамическая температура; $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт $\cdot$ м$^{-2} \times$ $\times$ К$^{-4}$ – постоянная Стефана–Больцмана (не зависит от физической природы излучающей поверхности).

Падающее на поверхность тела излучение поглощается лишь частично. Отношение поглощенной энергии к падающей равно коэффициенту поглощения $\alpha \leqslant 1$ Для темных тел, сильно поглощающих падающую на них энергию, α близко к единице, а для светлых тел, отражающих большую часть падающего на них излучения, α является малой величиной Тела, которые поглощают всю падающую на них энергию ($\alpha = 1$), называются *черными*.

При анализе взаимодействия тела с излучением прежде всего возникает вопрос о характере термодинамического равновесия между ними. В условиях термодинамического равнове-

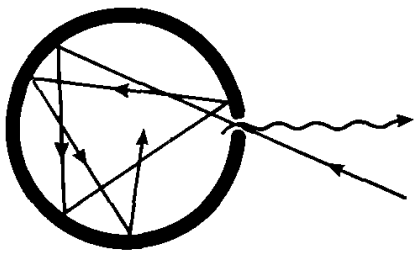
сия температура тела постоянна, и, следовательно, в единицу времени оно и поглощает, и испускает одинаковую энергию излучения.

Излучение, находящееся при этих условиях в равновесии с телом, называется *тепловым*

На основании общих термодинамических представлений Кирхгоф показал (1895), что $\varepsilon = \alpha$ независимо от температуры тела, причем это равенство справедливо для каждой длины волны в отдельности. Это означает, что коэффициент излучения черного тела равен единице ($\varepsilon = 1$), т е. черное тело является наиболее эффективным излучателем тепловой радиации Соотношение (11.1) при $\varepsilon = 1$ для черного тела было теоретически получено Больцманом (1884) и поэтому называется законом Стефана–Больцмана, а σ – постоянной Стефана - Больцмана. Закон Стефана–Больцмана показывает, что мощность излучения поверхности черного тела зависит только от температуры и не зависит от физических свойств поверхности.

Экспериментально тепловое излучение черного тела воспроизводилось как излучение из небольшого отверстия достаточно большой полости (рис. 42) Излучение, попавшее через отверстие в полость, в результате многократных поглощений на ее внутренних стенках всегда практически полностью поглотится. Следовательно, поверхность отверстия ведет себя как черное тело и выходящее из него излучение является равновесным тепловым излучением. Экспериментальное изучение энергии излучения с этой поверхности полностью подтвердило закон Стефана–Больцмана (11.1).

Энергия равновесного теплового излучения определенным образом



42

Модель черного тела

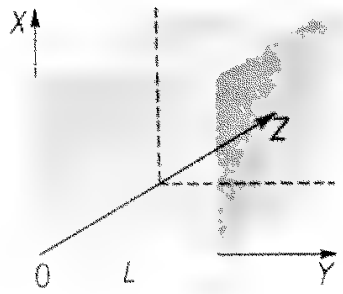
распределена по длинам волн. Исследуя теоретически этот вопрос, В. Вин показал (1893), что в плотности распределения энергии теплового излучения черного тела по длинам волн имеется максимум, приходящийся на длину волны $\lambda_{макс}$, которая определяется соотношением

$$\lambda_{макс} T = 2{,}9\ 10^{-3}\ \text{м К}, \qquad (11\ 3)$$

называемым *законом смещения Вина.* Экспериментальные исследования его хорошо подтвердили.

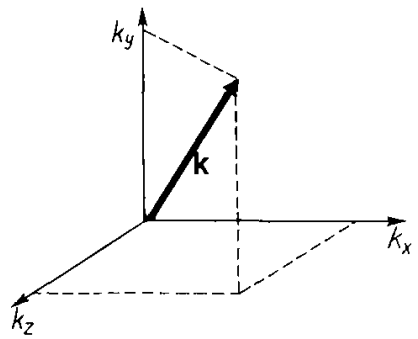
Были приложены значительные усилия для теоретического вывода распределения энергии теплового излучения по длинам волн Не удавалось получить распределение, которое имело бы максимум. Были получены лишь формулы, которые удовлетворительно описывали спектр теплового излучения лишь для достаточно малых и достаточно больших длин волн

Концентрация мод колебаний. В рамках классических представлений стенки полости моделировались как совокупность классических осцилляторов, которые могут обмениваться энергией с излучением в полости Излучение в полости в условиях равновесия представляется в виде совокупности стоячих волн или мод колебаний. Полость удобно выбрать в виде куба с ребром L (рис. 43). Стоячая волна образуется лишь в том



43

К расчету концентрации мод



44

К расчету концентрации мод в сферической системе координат

случае, если бегущая волна после отражения от двух противоположных граней куба и прохождения пути $2L$ возвращается в исходную точку с фазой, отличающейся от первоначальной на $2\pi n$, где n – целое число Не ограничивая общности, можно принять, что двукратное отражение от граней либо не вносит в фазу волны никаких изменений, либо изменяет фазу на 2π Поэтому условие образования стоячих волн в каждом из измерений куба

$$k \cdot 2L = 2\pi n \qquad (11\,4)$$

или

$$k_x L = \pi n_x,\ k_y L = \pi n_y,\ k_z L = \pi n_z. \qquad (11\,5)$$

Число волн dN, волновые числа которых заключены между $(k_x,\ k_x + dk_x)$, $(k_y,\ k_y + dk_y)$, $(k_z,\ k_z + dk_z)$, равно числу целых чисел, заключенных в интервале $(n_x,\ n_x + dn_x)$, $(n_y,\ n_y + dn_y)$, $(n_z,\ n_z + dn_z)$, и поэтому

$$dN = dn_x\, dn_y\, dn_z = (L/\pi)^3\, dk_x\, dk_y\, dk_z \qquad (11.6)$$

Расчет удобно вести в сферических координатах, считая, что по оси прямоугольной декартовой системы координат отложены k_x, k_y, k_z (рис. 44). Поскольку волновые числа k_x, k_y, k_z положительны, в сферических координатах (11.6) принимает вид

$$dN = (L/\pi)^3\ (1/8)\ 4\pi k^2\ dk. \qquad (11\,7)$$

Учитывая, что $k = \omega/c$, находим концентрацию стоячих волн:

$$\frac{dN}{L^3} = \frac{1}{2}\,\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\,d\omega \qquad (11\,8)$$

Поскольку электромагнитная волна обладает двумя возможными поляризациями, полная концентрация стоячих волн в два раза больше (11.8) и равна

$$\frac{dN_{\text{полн}}}{L^3} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\,d\omega. \qquad (11.9)$$

Каждая из стоячих волн называется *модой колебаний*, а число мод (11.9) равно числу степеней свободы колебаний, которыми представлено излучение в полости Если $\langle E \rangle$ является средней энергией излучения, приходящейся на одну степень свободы, то плотность энергии излучения в полости

$$w_\omega(T) = \frac{dN_{\text{полн}}}{L^3}\,\langle E \rangle = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\,\langle E \rangle. \qquad (11\,10)$$

Вопрос о нахождении распределения энергии равновесного излучения по спектру сведен к определению средней энергии моды колебаний В (11.10) для удобства записано распределение по частотам. От него легко перейти к распределению по длинам волн с помощью соотношения $\omega = 2\pi c/\lambda$.

Формула Рэлея–Джинса. Для нахождения средней энергии $\langle E \rangle$ в (11 10), приходящейся на одну степень свободы, можно воспользоваться классической теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы: на каждую степень свободы в классической статистической системе приходится энергия $^1/_2 kT$ У гармонического осциллятора средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной, и поэтому его средняя энергия равна kT Поскольку в условиях термодинамического равновесия в полную статистическую систему входят излучение в полости и осцилляторы стенок полости, это означает, что средняя энергия, приходящаяся на одну моду колебаний в полости,

$$\langle E \rangle = kT \tag{11.11}$$

Подставляя (11.11) в (11.10), находим равенство

$$w_\omega(T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \tag{11 12}$$

называемое *формулой Рэлея–Джинса.* Она была предложена (1900) Д У. Рэлеем (1842–1911) и несколько подробнее обоснована Д Д. Джинсом (1877–1946) Эта формула распределения теплового излучения по спектру дает достаточно хорошее согласие с экспериментом при малых частотах. При больших ω спектральная плотность (11 12) значительно больше наблюдаемой, а при $\omega \to \infty$ получается недопустимое соотношение $W_\omega \to \infty$. Кроме того, полная объемная плотность излучения

$$W = \int_0^\infty w_\omega d\omega = \infty, \tag{11.13}$$

что также недопустимо. Поэтому формула Рэлея–Джинса не дает правильного описания всего спектра излучения.

Формула Вина. В Вин (1864–1928) предположил (1896), что каждая мода колебаний является носителем энергии $E(\omega)$, но не все моды данной частоты возбуждены. Относительное число $\Delta N/N$ возбужденных мод определяется *распределением Больцмана.*

$$\Delta N/N = e^{-E/(kT)} \tag{11.14}$$

Отсюда средняя энергия, приходящая на моды с частотой ω,

$$\langle E \rangle = E(\omega)\,\Delta N/N = E(\omega) e^{-E/(kT)} \tag{11.15}$$

Из общих термодинамических соображений Вин заключил, что энергия моды с частотой ω пропорциональна частоте. $E(\omega) = \hbar\omega$. Коэффициент пропорциональности здесь дан в современных обозначениях в виде постоянной Планка, которая в то время еще не была известна. Формула (11.10) с учетом (11.15) принимает вид

$$w_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/(kT)}. \tag{11 16}$$

Она называется *формулой Вина* и дает хорошее согласие с экспериментом в области достаточно больших частот. Если, например, взять спектр солнечного излучения, то с помощью формулы Рэлея–Джинса удается описать лишь частоты, много меньшие той, на которую приходится максимум плотности излучения, а с помощью формулы Вина – только большие частоты, далеко за максимумом Промежуточную область описать не удалось.

Формула Планка. Поскольку все попытки описать весь спектр излучения черного тела, основываясь на теоретических представлениях классической физики, не удались, М. Планк предложил (1900) интерполяционную формулу, которая при малых частотах переходит в формулу Рэлея–Джинса, а при больших – в формулу

Вина:

$$w_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}, \qquad (11\,17)$$

где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. При $\hbar\omega \ll kT$ формула (11.17) переходит в (11.12), а при $\hbar\omega \gg kT$ – в (11.16). Формула (11.17) дала блестящее согласие с экспериментом и полностью описала все особенности излучения черного тела. В частности, из нее нетрудно получить как формулу Стефана–Больцмана (11.1), так и закон смещения Вина (11.3).

Противоречие формулы Планка закономерностям классической физики. В рамках классической физики формулу (11.17) получить не удается. В формуле (11.10) $\langle E \rangle$ является средней энергией излучения, приходящейся на частоту ω. Естественно предположить, что в состоянии термодинамического равновесия она равна средней энергии осцилляторов, излучающих и поглощающих излучение этой частоты. Если бы этого равенства не было, то энергия должна была бы перетекать от поля излучения к осцилляторам или наоборот. Тогда под $\langle E \rangle$ можно понимать среднюю энергию осцилляторов, испускающих излучение частотой ω.

Распределение числа осцилляторов по энергиям должно подчиняться распределению Больцмана. Следовательно, число осцилляторов, имеющих энергию E,

$$N(E) = Ae^{-E/(kT)} = Ae^{-\alpha E} \quad [\alpha = 1/(kT)] \qquad (11.18)$$

В классической физике осцилляторы могут иметь всевозможные энергии, т.е. E в (11.18) – непрерывная величина. Средняя энергия осцилляторов в этом случае

$$\langle E \rangle = \frac{A\int_0^\infty E e^{-E/(kT)}\,dE}{A\int_0^\infty e^{-E/(kT)}\,dE} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_0^\infty e^{-\alpha E}\,dE = kT \qquad (11\,19)$$

Подставляя (11.19) в (11.10), получаем формулу Рэлея–Джинса (11.12). Это не удивительно, потому что при выводе (11.19) мы провели в явном виде вычисления, которые при выводе формулы (11.12) содержались в теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы статистической системы. Вычисления, приведшие к (11.19), сделаны для того, чтобы найти путь к теоретическому выводу формулы (11.17), которая просто угадана. На этом пути Планком был сделан первый шаг к созданию квантовой теории.

** Черными называются тела, которые поглощают всю падающую на них электромагнитную энергию
Черное тепо явпяется наиболее эффективным излучателем тепловой радиации
Распределение энергии по спектру излучения черного тела описывается формулой Планка
Закон смещения Вина определяет длину волны, на которую приходится максимальная плотность распределения энергии теплового излучения черного тела по длинам волн
Закон Стефана Больцмана утверждает, что энергетическая светимость поверхности пропорциональна четвертой степени абсолютной термодинамической температуры
Направление распространения, поляризация и фаза волны вынужденного излучения совпадают с соответствующими характеристиками вынуждающего излучения
Положение максимума спектральной плотности излучения черного тела зависит от шкалы, для которой определяется спектральная плотность излучения Максимум спектральной плотности излучения по шкале частот приходится на бопее длинные вопны, чем по шкале длин вопн

* В чем состоит причина различного положения этого максимума

Дискретность квантовых состояний и введение представления о квантовании энергии. Для теоретического вывода формулы (11.17) Планк предположил, что осциллятор может обладать не любой энергией, а лишь дискретным набором энергий, пропорциональных минимальной энергии E_1:

$$E_n = nE_1 \quad (n = 0, 1, 2, \ ). \tag{11.20}$$

Средняя энергия осциллятора

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/(kT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/(kT)}} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha E_1 n} = \frac{E_1}{e^{\alpha E_1} - 1}, \quad \alpha = \frac{1}{kT}. \tag{11.21}$$

Подставим (11.21) в (11.10):

$$w_\omega(T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{E_1}{e^{E_1/(kT)} - 1}, \tag{11.22}$$

где E_1 остается пока неизвестной величиной. Для того чтобы эта формула совпала с интерполяционной формулой, правильно описывающей спектр излучения черного тела, необходимо принять

$$E_1 = \hbar\omega \tag{11.23}$$

Планк Макс (1858–1947) Немецкий физик, основоположник квантовой теории. Ввел (1900) квант действия и, исходя из идеи квантов, вывел закон излучения, названный его именем

Таким образом, чтобы получить формулу (11.17), правильно описывающую спектр излучения черного тела, пришлось допустить, что осциллятор не может обладать любой энергией, а может иметь лишь дискретный набор энергий. Осцилляторами моделируются атомы вещества стенок оболочки полости. Следовательно, внутренняя энергия атомов не может изменяться непрерывно, а изменяется скачками, т. е. атом может обладать лишь энергией из некоторого дискретного ряда значений. Это обстоятельство выражается также словами, что энергия атома квантуется.

Если характеризовать состояние атома его энергией, то можно сказать, что состояния атома дискретны.

Представление о квантовании энергии и о дискретности атомных состояний совершенно чуждо классической физике, поскольку там состояние движения механической системы и ее энергия могут изменяться только непрерывно.

Квантовые переходы. Каждое из дискретных состояний атома характеризуется своей энергией. В этом состоянии атом пребывает некоторое время, и состояние называется *стационарным*. При переходе в другое состояние с меньшей энергией разность энергий ΔE испускается в виде кванта света, частота ω которого связана с энергией ΔE соотношением $\omega = \Delta E/\hbar$. Может быть также совершен переход из стационарного состояния с меньшей энергией в стационарное состояние с большей энергией, но для этого необходимо, чтобы энергия ΔE была сообщена атому извне. Это случается при поглощении атомом кванта света частотой $\omega = \Delta E/\hbar$.

Спонтанные и вынужденные переходы. Пользуясь представлением о переходе атомов из одного стацио-

нарного состояния в другое при поглощении и излучении квантов света, можно простым методом, предложенным Эйнштейном, получить формулу Планка для излучения черного тела.

Пусть имеется замкнутая полость, стенки которой нагреты до некоторой температуры T и излучают и поглощают фотоны При излучении фотона атом переходит с более высокого энергетического уровня на более низкий энергетический уровень. При поглощении фотона наблюдается перескок атома с более низкого энергетического уровня на более высокий. Таким образом,
с более низкого энергетического уровня на более высокий энергетический уровень атом может перейти только в результате поглощения фотона, т. е. только вынужденно, в результате воздействия на него поля излучения.

Самопроизвольно, или спонтанно, т е без воздействия внешнего поля излучения, атом перейти на более высокий энергетический уровень не может, так как это противоречило бы закону сохранения энергии.
Возможны переходы атома с более высокого энергетического уровня на более низкий двух видов: во-первых, вынужденные, обусловленные внешними по отношению к атому причинами, во-вторых, самопроизвольные, или спонтанные, обусловленные внутренними причинами.

Коэффициенты Эйнштейна. В равновесном состоянии справедлив принцип детального равновесия, согласно которому прямые и обратные процессы по каждому пути должны компенсировать друг друга. Применим принцип детального равновесия к двум стационарным состояниям атома, характеризующимся квантовыми числами n и m. Энергии этих квантовых состояний обозначим E_n и E_m, причем для определенности $E_n > E_m$. Прямыми и обратными процессами являются квантовые переходы атома между стационарными состояниями.

С уровня n на уровень m возможны как спонтанные, так и вынужденные переходы, а с уровня m на уровень n – только вынужденные. Обозначим A_{nm} отнесенную к единице времени вероятность, что атом из состояния n спонтанно перескакивает в состояние m, излучив фотон энергии $\hbar\omega = E_n - E_m$. Если N_n – концентрация атомов на уровне n, то в единицу времени в единице объема спонтанно на уровень m перейдет число атомов

$$\nu^{c}_{nm} = N_n A_{nm} \qquad (11\,24)$$

Обозначим B_{nm} отнесенную к единице времени и единице спектральной плотности излучения вероятность того, что атом вынужденно, под воздействием внешнего поля излучения, перейдет из состояния n в состояние m с излучением фотона, энергия которого $\hbar\omega = E_n - E_m$ Число атомов, вынужденно перешедших в единице объема в единицу времени с уровня n на уровень m,

$$\nu^{в}_{nm} = N_n w_\omega B_{nm} \qquad (11\,25)$$

Наконец, пусть B_{mn} – отнесенная к единице времени и единице спектральной плотности излучения вероятность того, что атом вынужденно перейдет с уровня m на уровень n с поглощением кванта $\hbar\omega = E_n - E_m$. Очевидно, что если N_m – концентрация атомов на уровне m, то в единицу времени в единице объема на уровень n вынужденно перейдет число атомов

$$\nu^{в}_{mn} = N_m w_\omega B_{mn} \qquad (11\,26)$$

Величины A_{nm}, B_{nm}, B_{mn} называются *коэффициентами Эйнштейна*

Условия равновесия. В случае равновесия концентрации N_n и N_m в сос-

тояниях n и m не должны изменяться со временем. Это означает, что частота переходов с верхнего уровня на нижний равна частоте переходов с нижнего уровня на верхний:

$$\nu^{c}_{nm} + \nu^{в}_{nm} = \nu^{в}_{mn} \qquad (11\,27)$$

Принимая во внимание (11.24) – (11.26), получаем

$$N_n A_{nm} + N_n w_\omega B_{nm} = N_m w_\omega B_{mn} \qquad (11\,28)$$

Согласно распределению Больцмана, концентрация атомов с энергией E пропорциональна $\exp[-E/(kT)]$:

$$N_n = Ae^{-E_n/(kT)},\ N_m = Ae^{-E_m/(kT)} \qquad (11\,29)$$

Подставляя (11 29) в (11.28), находим

$$A_{nm} e^{-E_n/(kT)} + B_{nm} w_\omega e^{-Em_i(kT)} = \\ = B_{mn} w_\omega e^{-E_m/(kT)} \qquad (11\,30)$$

– условие равновесия между излучением и черным телом.

Формула Планка. При неограниченном увеличении температуры спектральная плотность излучения w_ω должна увеличиваться до бесконечности ($w_\omega \to \infty$ при $T \to \infty$) Поэтому, разделив обе части (11.30) на w_ω при $T \to \infty$, находим

$$B_{nm} = B_{mn}, \qquad (11\,31)$$

т. е вероятность вынужденного перехода с верхнего уровня на нижний равна вероятности вынужденного перехода с нижнего уровня на верхний.

С учетом (11.31) из (11 30) следует, что спектральная плотность излучения

$$w_\omega = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \qquad (11\,32)$$

Теоретически определить A_{nm}/B_{nm} в формуле (11.32) элементарная квантовая теория излучения черного тела не в состоянии Однако можно воспользоваться следующими соображениями. При достаточно малых частотах, когда $\hbar\omega/(kT) \ll 1$, $\exp[\hbar\omega/(kT)] \approx 1 + \hbar\omega/(kT)$, формула (11.32) принимает вид

$$w_\omega = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{kT}{\hbar\omega} \qquad (11.33)$$

Сравнение (11.33) с формулой Рэлея–Джинса (11.12) показывает, что

$$A_{nm}/B_{nm} = \hbar\omega^3/(\pi^2 c^3). \qquad (11\,34)$$

Поэтому [см (11.32)]

$$w_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \qquad (11.35)$$

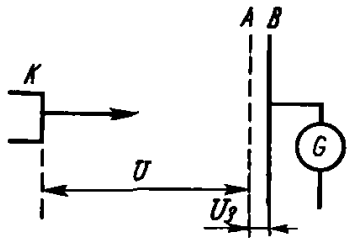
Это *формула Планка для излучения черного тела.*

Таким образом, соображения, основанные на представлении о стационарных состояниях атомов и об излучении атомов как результате перехода атома из одного квантового состояния в другое, позволяют получить *закон излучения черного тела* Однако элементарная теория излучения весьма несовершенна. Ее основным недостатком является невозможность вычисления коэффициентов Эйнштейна. Отношение коэффициентов (11.34) приходится находить с использованием аргументов, лежащих вне рамок теории Лишь последовательная квантовая теория позволила теоретически вычислить коэффициенты Эйнштейна

12. Опыты Франка – Герца

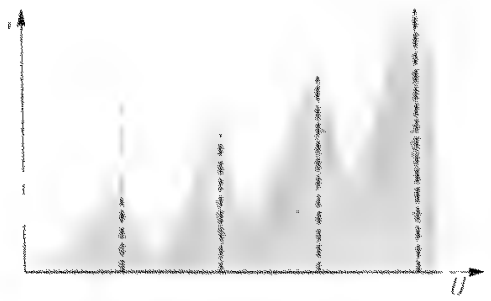
Описываются опыты, давшие первое прямое экспериментальное доказательство дискретности атомных состояний

Идея опытов Франка – Герца. Опыты Франка и Герца (1913) дали прямое доказательство дискретности атомных состояний При неупругих столкновениях первого рода (см § 7) между электроном и атомом происходит передача энергии от электрона к атому.



45

Схема опытов Франка – Герца



46

Вольт-амперная характеристика, полученная в опытах Франка и Герца

Электрон может иметь любую кинетическую энергию. Если внутренняя энергия атома изменяется непрерывно, то при столкновениях электронов с атомами передается любая порция энергии, совместимая с законом сохранения. Напомним, что ввиду большой разницы масс электрона и атома изменение кинетической энергии атома при столкновениях невелико и при необходимости учитывается по формулам классической механики

Если состояния атомных систем дискретны, то внутренняя энергия атомов при столкновении изменяется лишь на конечные значения, равные разности энергий атома в стационарных состояниях. Следовательно, при неупругом столкновении электрон может передать атому лишь определенную порцию энергии. Измеряя энергии, передаваемые электроном атому при столкновении, можно сделать заключение о разности энергий соответствующих состояний атома

В этом и заключается идея опытов Франка – Герца.

Схема опытов. Между горячим катодом K и сеткой A приложена разность потенциалов U, которая ускоряет электроны, покидающие поверхность катода (рис. 45). Электроны ускоряются в атмосфере паров ртути при малом давлении около 1 мм рт. ст. (≈ 130 Па). В процессе движения электроны испытывают столкновения с атомами ртути За сеткой A расположена пластина B Между сеткой A и пластиной B приложен небольшой задерживающий потенциал U_3 ($\approx 0{,}5$ В). Таким образом, в пространстве между сеткой A и пластиной B электроны тормозятся. Если некоторый электрон проходит сетку A с энергией, меньшей 0,5 эВ, то он не доходит до пластины B. Только электроны, энергии которых при прохождении сетки больше 0,5 эВ, попадают на пластину B. Их число может быть измерено по силе тока, идущего через амперметр G.

В экспериментах снималась вольт-амперная характеристика (рис. 46). Максимумы силы тока отстоят друг от друга на равных расстояниях Расстояние между последовательными максимумами $\approx 4{,}9$ В Первый максимум расположен при $U = 4{,}1$ В. Однако это – измеряемая вольтметром разность потенциалов между катодом и сеткой – анодом Фактическая же разность потенциалов несколько отличается от этого значения (в ускоряющих трубках с горячим катодом катод и анод сделаны из различных металлов). Следовательно, между катодом и анодом существует некоторая контактная разность потенциалов, которая ускоряет электроны даже в отсутствие приложенной извне разности

потенциалов В опытах эта контактная разность потенциалов была равна 0,8 В. Поэтому, чтобы получить фактическую разность потенциалов, которая ускоряет электроны, необходимо к U прибавить 0,8 В. Это приводит к сдвигу всей кривой на рис. 46 вправо на 0,8 В. Расстояние между максимумами от этого не изменяется, но первый максимум попадает на разность потенциалов 4,9 В

Интерпретация результатов опыта. Чтобы объяснить такой характер вольт-амперной характеристики, необходимо допустить, что при столкновении электронов с атомами ртути последние могут поглощать лишь дискретные порции энергии, равные 4,9 эВ При энергии электронов, меньшей 4,9 эВ, их столкновения с атомами ртути могут быть только упругими и электроны приходят на сетку с энергией, достаточной для преодоления запирающего потенциала между сеткой A и пластиной B Когда разность потенциалов достигнет 4,9 эВ, электроны при неупругом столкновении с атомами ртути вблизи сетки отдадут им всю свою энергию и уже не смогут преодолеть запирающей разности потенциалов между сеткой A и пластиной B. Следовательно, на пластину B могут попасть лишь электроны, не испытавшие неупругого столкновения, и поэтому при разности потенциалов 4,9 В сила тока начинает уменьшаться. Когда разность потенциалов достигает такого значения, что достаточное число электронов после неупругого столкновения успевает приобрести энергию, необходимую для преодоления задерживающего потенциала, начинается новый рост силы тока. При достижении разности потенциалов 9,8 В электрон после одного неупругого столкновения приходит к сетке с энергией $\approx$ 4,9 эВ, достаточной для второго неупругого столкновения. При втором неупругом столкновении электрон теряет всю свою энергию и не достигает пластины B Поэтому сила тока начинает уменьшаться (второй максимум на вольт-амперной характеристике) Последующие максимумы объясняются аналогично Из опыта следует, что разница в энергии основного состояния атома ртути и ближайшего возбужденного состояния равна 4,9 эВ, что и доказывает дискретность состояний атомных систем.

Аналогичные опыты в дальнейшем были произведены с другими атомами Для всех них были получены характерные разности потенциалов, называемые *резонансными потенциалами.* Для калия резонансный потенциал равен 1,63 В, для натрия 2,12 В и т. д Резонансный потенциал соответствует переходу атома с основного состояния (с минимальной энергией) в ближайшее возбужденное состояние. Однако у атома кроме ближайшего (первого) возбужденного состояния имеется множество других возбужденных состояний Поэтому если атому сообщить энергию, достаточную для перехода в более высокое возбужденное состояние, он такой переход может совершить. Для исследования высших степеней возбуждения атома используется несколько видоизмененная методика, однако принцип исследования не меняется и нет необходимости описывать соответствующие опыты.

Все опыты такого рода приводят к заключению, что

** **Опыты Франка и Герца (1913) дали прямое экспериментальное доказательство дискретности атомных состояний**

* Что такое резонансные потенциалы и какие характеристики атомных состояний они позволяют определить?

состояния атомных систем изменяются лишь дискретно.

Представление о дискретности атомных состояний противоречит классической механике. Это означает, что классическая механика неприменима для описания поведения атомных систем

13. Атомные спектры

Излагаются экспериментальные закономерности атомных спектров и анализируется их несовместимость с классическими представлениями об излучении

Возбуждение спектров излучения. Материальные тела являются источниками электромагнитного излучения В принципе существует два вида излучения, различающихся способом их возбуждения·

1) тепловое излучение;

2) различные виды люминесценции: а) электролюминесценция, б) хемилюминесценция, в) флуоресценция Тепловое излучение возникает в результате нагревания тел.

При столкновении друг с другом атомы и молекулы приобретают энергию, переходя в возбужденное состояние Затем эту энергию они излучают Таким образом,
источником энергии при тепловом излучении является кинетическая энергия теплового движения атомов и молекул.

Люминесценцией называются все виды испускания света, в которых кинетическая тепловая энергия несущественна для механизма возбуждения *Электролюминесценцией* называется свечение в электрических разрядах всех видов. *Хемилюминесценцией* называется излучение, когда возбуждение атомов происходит в результате химических реакций. *Флуоресценция* – это излучение атомов, возбужденных в результате поглощения света

Во второй половине прошлого столетия были проведены многочисленные и тщательные исследования спектров излучения. Оказалось, что спектр излучения молекул состоит из широких размытых полос без резких границ. Такого рода спектры были названы *полосатыми.* Спектр излучения атомов имеет совсем другой вид. Он состоит из отдельных, резко обозначенных линий. В связи с этим спектры атомов были названы *линейчатыми.* Для каждого элемента имеется вполне определенный излучаемый им линейчатый спектр Вид линейчатого спектра не зависит от способа возбуждения атома. По спектру можно определить элемент, которому он принадлежит

Линии в спектрах располагаются закономерно Найти закономерности расположения линий излучения в линейчатых спектрах и объяснить эти закономерности было важнейшей задачей физического исследования Первые шаги были сделаны в направлении подбора эмпирических формул, которые бы правильно описывали положение отдельных линий в спектрах Первый удачный шаг был сделан Бальмером, нашедшим эмпирическую формулу для части линий излучения в спектре атома водорода.

Экспериментальные закономерности в линейчатых спектрах. Анализ эмпирического материала по линейчатым спектрам показал, что отдельные линии в спектрах могут быть объединены в группы линий, которые принято называть *сериями.* Бальмер открыл (1885), что линии в видимой части спектра водорода можно представить следующей простой формулой·

$$\omega_{n2} = R(1/2^2 - 1/n^2) \quad (n = 3, 4, 5, \ldots), \tag{13 1}$$

где R – постоянная величина, ω_{n2} - час-

тота излучения соответствующей линии. Эта серия линий называется *серией Бальмера.*

Лайман открыл (1906) другую серию линий, лежащую в ультрафиолетовой части спектра атома водорода:

$$\omega_{n1} = R(1/1^2 - 1/n^2) \quad (n = 2, 3, 4, \quad) \tag{13 2}$$

Эта серия называется *серией Лаймана*

Пашен открыл (1908) серию в инфракрасной части спектра атома водорода

$$\omega_{n3} = R(1/3^2 - 1/n^2) \quad (n = 4, 5, 6, \quad) \tag{13 3}$$

Эта серия называется *серией Пашена.*

В дальнейшем в инфракрасной части спектра водорода были открыты также другие серии:

серия Брэкета

$$\omega_{n4} = R(1/4^2 - 1/n^2) \quad (n = 5, 6, 7, \quad), \tag{13.4}$$

серия Пфундта

$$\omega_{n5} = R(1/5^2 - 1/n^2) \quad (n = 6, 7, 8, \quad) \tag{13 5}$$

Рассмотрение формул (13 1)–(13.5) для частот спектральных серий показывает, что каждая из частот является разностью двух величин, зависящих от целого числа. Если

$$T(n) = R/n^2, \tag{13 6}$$

то каждую излученную частоту можно представить в виде разности величин (13.6) при различных значениях целых чисел:

$$\omega_{nl} = T(l) - T(n) \tag{13 7}$$

Серия линий получается по формуле (13.7), если одно из целых чисел фиксировано, а другое пробегает все целые значения, большие фиксированного целого числа

Комбинационный принцип. Таким образом, излучение атома водорода характеризуется величинами

$$T(n) = R/n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \quad), \tag{13 8}$$

которые называются *спектральными термами*

Все излучаемые частоты могут быть представлены как комбинации спектральных термов вида (13 7)

Это правило, сформулированное Ритцем (1908), называется *комбинационным принципом Ритца.*

Исследование спектров более сложных атомов показало, что частоты линий их излучения также представляются в виде разностей спектральных термов, характерных для данного атома, но формулы для термов бывают несколько сложнее, чем формула (13.6) для атома водорода Наиболее простыми термами, похожими на термы атома водорода, являются термы щелочных металлов:

$$T(n) = R_1/(n + \alpha)^2, \tag{13.9}$$

где α и R_1 – некоторые постоянные величины

Комбинационный принцип утверждает, что

все линии в спектре излучения атома могут быть представлены как комбинации спектральных термов атома

Однако не все мыслимые комбинации спектральных термов атома соответствуют фактически существую-

---

** **Комбинационный принцип Ритца утверждает, что все линии в спектре излучения атома могут быть представлены как комбинации спектральных термов атома Однако не все мыслимые комбинации спектральных термов атома соответствуют фактически существующим линиям в спектре Некоторые комбинации являются запрещенными**
Правила, показывающие, какие комбинации термов возможны, а какие запрещены, называются правилами отбора

* В чем состоят главные противоречия между экспериментальными закономерностями излучения атомов и предсказаниями классической теории излучения?

щим линиям в спектре. Некоторые комбинации термов являются запрещенными. Правила, показывающие, какие комбинации термов возможны, а какие запрещены, называются *правилами отбора.* Первоначально правила отбора были установлены эмпирически, затем объяснены теоретически

Несовместимость закономерностей излучения с классическими представлениями. Исходя из классических представлений непонятен факт устойчивого существования материальных тел. Многочисленными экспериментами было установлено, что в атомы материальных тел входят положительные и отрицательные заряды. Известно было также, что они заключены в конечном объеме, определяемом размерами атома. По теореме Ирншоу, между зарядами возможно лишь динамическое равновесие. Следовательно, необходимо считать, что положительные и отрицательные заряды в атоме находятся в относительном движении, точный закон которого для данного рассуждения несуществен. Но если заряд находится в постоянном движении в пределах конечного объема, он должен двигаться с ускорением. Классическая электродинамика утверждает, что ускоренно движущийся заряд излучает электромагнитные волны, с которыми уносится соответствующая энергия. Следовательно, заряды в атоме должны постоянно терять энергию в виде электромагнитного излучения. Это означает, что стационарное состояние атомов невозможно, т.е невозможно устойчивое существование материальных тел. Поэтому классическая электродинамика в применении к атомным явлениям находится в глубоком противоречии с экспериментом

Если отвлечься от только что указанного противоречия и допустить, что энергия, потерянная атомом на излучение, каким-то образом компенсируется, то все же классическая теория не может объяснить закономерности в линейчатых спектрах По классической теории, излучение является следствием ускоренного движения зарядов Если это движение периодическое, то для определения частот излучения необходимо движение зарядов представить в виде ряда Фурье, в котором присутствуют основная частота и частоты, кратные основной. Таким образом, в спектре излучения должны присутствовать основная частота излучения и обертоны с частотами, кратными основной частоте, т е серия должна представлять набор линий, частоты которых расположены на равном расстоянии друг от друга Однако это противоречит тому, что наблюдается в эксперименте. Если предположить, что различные линии данной серии принадлежат к различным основным частотам, то из линий всех серий можно выбрать ряд линий, частоты которых друг от друга расположены на равном расстоянии. Но таких рядов линий в спектрах не наблюдается. В частности, не удается объяснить сгущение линий. Например, в серии Бальмера (13 1) при увеличении n частоты спектра приближаются к предельной частоте

$$\omega_{\infty\,2} = {}^1/_4 R, \qquad (13\ 10)$$

а разность между соседними частотами неограниченно уменьшается. Такое поведение частот противоречит тому, что можно было бы ожидать на основе классической теории излучения.

Таким образом, экспериментальные закономерности излучения атомов находятся в серьезном противоречии с предсказаниями классической теории излучения Толь-

ко принципиальные изменения классических представлений могут привести к объяснению закономерностей излучения атомов Комбинационный принцип служит выражением своеобразия новых законов, управляющих внутриатомными движениями

14. Ядерная модель атома

Рассматриваются опыты Резерфорда, приведшие к установлению ядерной модели атома Излагается элементарная квантовая теория Бора строения и излучения атома водорода и ее элементарное обобщение на эллиптические орбиты с учетом конечной массы ядра

Две модели строения атома. В начале XX в реальность атомов стала общепризнанной, установлено существование положительных и отрицательных зарядов и открыт носитель отрицательного заряда – электрон; носитель положительных зарядов (протон) оставался неизвестным, но существование положительных ионов известно. Было ясно, что атомы составляют сложную электрическую систему, имеющую размер порядка 10^{-8} см. На повестку дня встал вопрос о строении атома. Поскольку в целом атом нейтрален, положительные и отрицательные заряды, входящие в атом, должны взаимно компенсироваться. Теоретически существовали две модели строения атома. Согласно первой модели (модель Томсона), по всему объему атома с некоторой объемной плотностью распределен положительный заряд Электроны погружены в эту среду из положительного заряда Электроны взаимодействуют с элементами положительно заряженной среды атома по закону Кулона. При отклонении электрона от положения равновесия возникают силы, которые стремятся возвратить его в положение равновесия. Благодаря этому возникают колебания электрона. Колебания электронов обусловливают излучение атомов.

Вторая модель приписывала атому строение, аналогичное строению Солнечной системы в центре находится положительно заряженное ядро, вокруг которого, подобно планетам, движутся электроны, удерживаемые у ядра силами кулоновского притяжения.

Каково строение атома в действительности, мог решить только эксперимент. Задача состояла в том, чтобы определить распределение электрического заряда в атоме. Основная идея заключалась в использовании того факта, что законы рассеяния заряженных частиц атомами зависят от распределения заряда в атоме. Зная эту зависимость, можно по рассеянию заряженных частиц на атомах определить распределение заряда в нем, т. е экспериментально исследовать строение атома.

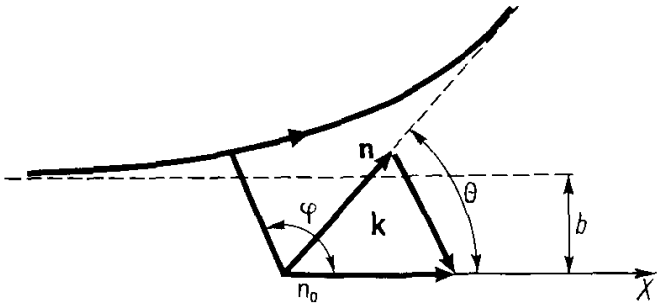
Формула Резерфорда. Точечные заряды взаимодействуют по закону Кулона. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть теорию рассеяния на силовом кулоновском центре.

Рассмотрим движение точечной частицы с массой m_1 и зарядом eZ_1 в кулоновском поле другой точечной частицы с массой m_2 и зарядом eZ_2 (рис. 47) Будем считать, что масса второй частицы много больше массы первой частицы ($m_2 \gg m_1$), так что вторую частицу можно считать неподвижной.

Из механики известно, что при движении в поле центральных сил наряду с энергией сохраняется также и момент импульса. Поэтому

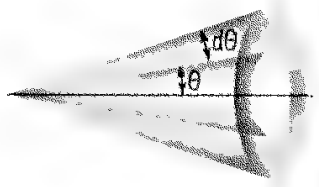
$$m_1(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2)/2 + Z_1Z_2e^2/(4\pi\varepsilon_0 r) = E = \text{const}, \quad (14.1)$$

$$-m_1r^2\dot{\varphi} = L = \text{const} = m_1vb, \quad (14\,2)$$



47

К определению траектории движения заряженной частицы



48

К выводу формулы Резерфорда

где v – скорость рассеиваемой частицы на бесконечности, b – прицельное расстояние, т. е. расстояние наименьшего сближения частиц, если бы взаимодействие между ними отсутствовало. Точками обозначены производные по времени.

Введем новую независимую переменную $\rho = 1/r$ и учтем, что

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{d}{d\varphi}\left(\frac{1}{\rho}\right)\frac{d\varphi}{dt} = \frac{L}{m_1}\frac{d\rho}{d\varphi}.$$

Тогда [см. (14.1)]

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{2m_1E}{L} - 2\frac{Z_1Z_2e^2m_1}{4\pi\varepsilon_0L^2}\rho - \rho^2.$$

Дифференцируя это выражение по φ, получаем для определения ρ уравнение

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho = -\frac{Z_1Z_2e^2m_1}{4\pi\varepsilon_0L^2} = C,$$

общее решение которого

$$\rho = C + A\cos\varphi + B\sin\varphi. \qquad (14.3)$$

Постоянные A и B могут быть найдены из условий: $r \to \infty$, $r\sin\varphi \to b$ при $\varphi \to \pi$. Тогда $A = C$, $B = 1/b$ и (14.3) примет вид

$$1/(r\sin\varphi) = C\,\mathrm{ctg}(\varphi/2) + 1/b. \qquad (14\,4)$$

Полагая в (14.4) $r \to \infty$, $\varphi \to \theta$, находим угол рассеяния:

$$\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2} = -\frac{1}{bC} = \frac{4\pi\varepsilon_0m_1v^2b}{Z_1Z_2e^2}. \qquad (14\,5)$$

В эксперименте мы не можем измерить прицельное расстояние b при единичном рассеянии на угол θ. Поэтому необходимо перейти к статистическим характеристикам рассеяния. Дифференциальное поперечное сечение $d\sigma$ упругого рассеяния в угол между θ и $\theta + d\theta$ определяется в соответствии с формулой (7.1), как отношение числа частиц dN_θ, рассеянных в угол между θ и $\theta + d\theta$, к потоку падающих частиц N:

$$d\sigma = dN_\theta/N. \qquad (14.6)$$

Из (14.5) следует, что все частицы, прицельные расстояния которых заключены между b и $b + db$, будут рассеяны в угол между θ и $\theta - d\theta$. Число частиц с прицельными расстояниями между b и $b + db$ равно числу частиц, падающих на кольцевую площадь радиусом b и шириной db.

$$dN_\theta = N \cdot 2\pi b\,db \qquad (14.7$$

Дифференциальное поперечное сечение

$$d\sigma = 2\pi b\,|db| = \pi\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0m_1v^2}\right)^2\frac{\mathrm{ctg}(\theta/2)}{\sin^2(\theta/2)}d\theta,$$

где при вычислении взят модуль $|db|$, чтобы избежать отрицательного знака, поскольку поперечное сечение является положительной величиной. Отрицательный знак указывает на то, что при увеличении прицельного рас-

стояния b угол рассеяния уменьшается Последнюю формулу можно записать следующим образом

$$d\sigma = \frac{1}{4}\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_1 v^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)} \qquad (14\,8)$$

Здесь $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ – телесный угол между конусами с углами θ и $\theta + d\theta$ (рис. 48).

Формула (14.8) называется *формулой Резерфорда.* С ее помощью Резерфорд проанализировал результаты своих опытов по рассеянию α-частиц на атомах и установил структуру атомов

Опыты Резерфорда. Для своих опытов Резерфорд воспользовался α-частицами, которые вылетают из атомов радиоактивных элементов Альфа-частица является ядром атома гелия, т. е. несет с собой положительный заряд $2e$ и имеет массу, равную примерно четырем массам протона. Поэтому для анализа рассеяния α-частиц можно воспользоваться формулой (14.8) с $Z_1 = 2$. Масса атомов, на которых рассеиваются α-частицы, предполагается много большей массы α-частиц Однако от этого ограничения легко освободиться, если под массой m_1 в формуле (14.7) понимать приведенную массу системы из двух взаимодействующих частиц.

Резерфорд Эрнст (1871–1937) Английский физик, один из создателей учения о радиоактивности и строении атома Открыл альфа- и бета-излучение и объяснил его природу Создал совместно с Ф Соди теорию радиоактивности, предложил планетарную модель атома, осуществил первую искусственную ядерную реакцию

Пучок α-частиц известной интенсивности направляется на тонкую мишень. Альфа-частицы рассеиваются на атомах мишени. Мишень берется достаточно тонкой для того, чтобы избежать многократных рассеяний, т. е. чтобы наблюдаемое отклонение α-частиц было результатом одного рассеяния. Число α-частиц, рассеиваемых атомами мишени на различные углы, подсчитывается с помощью специальных счетчиков.

Формула (14.8) с учетом (14 6) определяет число частиц, рассеянных одним рассеивающим центром. Если же число рассеивающих центров равно n, то число рассеянных в телесный угол $d\Omega$ частиц равно

$$dN^{(n)} = nN\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_1 v^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}, \qquad (14\,9)$$

где Ze – заряд ядра рассеивающего атома Если зафиксировать телесный угол $d\Omega = \text{const}$, в котором подсчитываются частицы под различными углами рассеяния θ, то из (14 9) получаем

$$dN^{(n)} \sin^4(\theta/2) = \text{const}. \qquad (14\,10)$$

В эксперименте прежде всего было проверено соблюдение условия (14.10). Оказалось, что хотя каждый из сомножителей в левой части равенства (14.10) изменялся в тысячи раз, их произведение с большой точностью оставалось постоянным. Это означает, что формула (14.9) правильно описывает рассеяние и роль многократных рассеяний несущественна.

Заряд ядра. Все величины в формуле (14.9), за исключением Z, либо известны, либо могут быть измерены в эксперименте. Следовательно, эта формула позволяет определить число Z для рассеивающих атомов. Оказа-

лось, что число Z равно порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Менделеева. Это показало, что
элементы в периодической системе элементов располагаются не по возрастанию атомной массы, а по увеличению заряда Ze

Это первый важный вывод из опытов Резерфорда.

Распределение заряда в атоме. Второй важный вывод касается распределения заряда в атоме. Многие частицы отклоняются на большие углы θ, т.е. на углы $\theta = \pi/2$ и больше Такие большие углы отклонения возможны, если положительный заряд ядра сосредоточен в объеме, линейные размеры которого меньше прицельного расстояния, соответствующего по формуле (14 5) этим углам отклонения, т.е меньше, чем

$$b_{\text{макс}} \approx \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 (m_1 v^2/2)} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 E_к}, \qquad (14\ 11)$$

где $E_к$ – кинетическая энергия α-частиц. В опытах Резерфорда использовались частицы с $E_к \approx 5$ МэВ. При этих условиях для $Z = 8$ находим по формуле (14.11), что $b_{\text{макс}} \approx 0{,}25 \cdot 10^{-12}$ см. Так как линейные размеры атома имеют порядок 10^{-8} см, то заряд, взаимодействие с которым вызвало рассеяние на такие большие углы, сосредоточен в очень малой области атома.

Если представить себе, что положительный заряд атома распределен по достаточно большому объему, то рассеяние на большие углы не происходит. Предположим, что положительный заряд равномерно распределен по объему сферы радиусом r_0 Поле вне сферы будет таким же, как и в случае, когда весь заряд сосредоточен в центре сферы. Поэтому α-частица на расстояниях $r > r_0$ движется так же, как и в случае, когда заряд сосредоточен в центре сферы На расстояниях же $r < r_0$ на α-частицу действует сила лишь со стороны заряда, расположенного внутри сферы с радиусом r, т.е. сила, меньшая той, которая бы действовала на нее, если бы весь заряд был сосредоточен в центре сферы Таким образом, если заряд равномерно распределен по сфере радиусом r_0, то при проникновении α-частицы в область, занятую зарядом, сила, действующая на α-частицу, ослабевает Поэтому ее отклонение уменьшается по сравнению с тем случаем, когда весь заряд сосредоточен в центре сферы. Если радиус r_0 достаточно велик, а энергия α-частиц не очень мала, отклонения на большие углы вообще невозможны. Если отклонения на большие углы происходят, то можно заключить, что заряд сосредоточен в области порядка $b_{\text{макс}}$ [см. (14.11)]. При энергиях α-частиц, которые были доступны Резерфорду в его опытах, можно было заключить, что
положительный заряд атома сосредоточен в области порядка 10^{-13} см

Эта область называется *ядром атома*. Вокруг ядра движутся электроны. Поскольку размеры атомов имеют порядок 10^{-8} см, можно заключить, что расстояние электронов от ядра имеет тот же порядок 10^{-8} см. Масса электронов очень мала по сравнению с массой атомов Отсюда следует, что в основном вся масса атома сосредоточена в его ядре. Следовательно, опыты Резерфорда подтверждают *планетарную модель атома*:
в центре атома находится тяжелое положительно заряженное ядро, вокруг которого, подобно планетам вокруг Солнца, вращаются легкие отрицательно заряженные электроны.

Несовместимость планетарной модели атома с представлениями классической физики. Благодаря наличию центростремительного ускорения у движущихся вокруг ядра электронов они должны непрерывно излучать электромагнитные волны. В результате потери энергии на излучение радиус орбиты электронов должен непрерывно уменьшаться и в конце концов электроны должны упасть на ядро, т. е. с точки зрения классической физики атом в виде планетарной модели вообще существовать не может.

С точки зрения классической физики частота излучения атома должна совпадать с частотой обращения электронов и содержать также частоты, кратные этой основной частоте. Такой характер спектра излучения находится в полном противоречии с наблюдаемыми закономерностями атомных спектров Были сделаны попытки учесть также релятивистские эффекты излучения электрона, движущегося вокруг ядра, и объяснить наблюдаемые закономерности атомных спектров. Однако эти попытки также не увенчались успехом.

Классическая планетарная модель атома не может быть также согласована с выводами из теории излучения черного тела и опытов Франка – Герца о дискретности атомных состояний. С классической точки зрения электрон может описывать вокруг ядра всевозможные орбиты, обладая непрерывным спектром энергий Идея о дискретном ряде возможных орбит электрона в атоме находится в глубоком противоречии с классической планетарной моделью атома.

Таким образом, с одной стороны, опыты Резерфорда подтверждают планетарную модель атома С другой стороны, исходя из планетарной модели атома и пользуясь представлениями классической физики оказалось невозможным объяснить целый ряд установленных экспериментальных фактов и закономерностей. Необходимо было ввести в физику новые представления. Этот революционный шаг был сделан Н. Бором.

Бор Нильс Хенрик Давид (1885 1962) Датский физик, один из основателей современной физики Создал теорию атома основанную на планетарной модели и квантовых представлениях, которые легли в основу квантовой механики Автор важных работ по теории металлов теории атомного ядра и ядерных реакций, общим вопросам философии естествознания

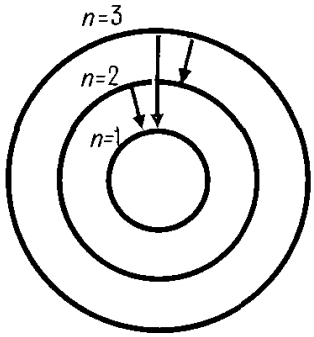
Постулаты Бора. Для объяснения новых экспериментальных фактов Н. Бор сформулировал два постулата.

1. Атомы могут длительное время находиться только в определенных, так называемых стационарных состояниях. Энергии стационарных состояний E_1, E_2, E_3, ... образуют дискретный спектр.

2. При переходе атома из одного начального стационарного состояния с энергией E_n в другое конечное состояние с энергией $E_m (E_m < E_n)$ происходит излучение кванта света, причем

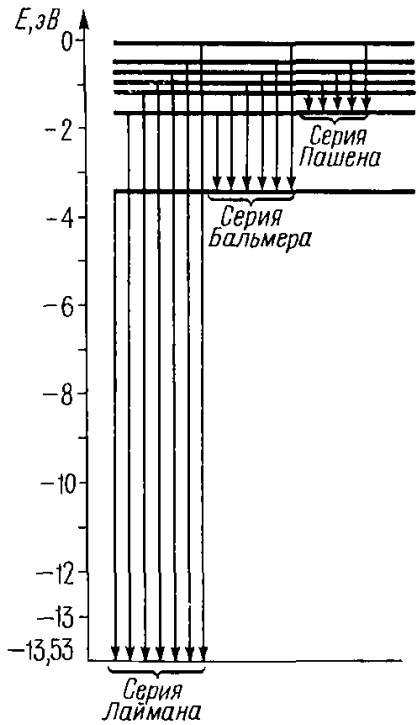
$$\omega = (E_n - E_m)/\hbar \qquad (14.12)$$

Правила квантования. Энергии стационарных состояний определяются *правилом квантования*. Если рассмотреть круговые орбиты электронов в атоме, то, согласно Бору, стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент импульса L электрона равен целому числу



49

Схема боровских круговых орбит и переходов между ними



50

Уровни энергии стационарных состояний электрона в атоме водорода

постоянных Планка $\hbar$:

$$L = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad (14.13)$$

Целое число n называется *квантовым числом*.

Это правило квантования выделяет из всего множества орбит, допускаемых классической механикой, лишь дискретное множество орбит, характеризуемых условием (14.13).

С помощью этого правила квантования нетрудно найти круговые стационарные орбиты водородоподобного атома и соответствующие энергии. В водородоподобном атоме электрон с зарядом e вращается вокруг ядра с зарядом Ze. Масса ядра много больше массы электрона. Поэтому ядро можно считать неподвижным, а электрон – движущимся вокруг ядра по окружности радиуса r.

Действующая на электрон со стороны ядра сила притяжения $Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$ равна центростремительному ускорению электрона v^2/r, умноженному на его массу:

$$Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2) = mv^2/r \qquad (14\ 14)$$

Потенциальная и полная энергии электрона в поле ядра равны соответственно

$$E_{\text{п}} = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r),$$

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = -Ze^2/(8\pi\varepsilon_0 r). \qquad (14.15)$$

Из правила квантования следует, что

$$m^2v^2 = n^2\hbar^2/r^2 \qquad (14.16)$$

Исключая из (14.14) и (14.16) v, получаем радиус стационарной орбиты

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\frac{1}{Z}n^2. \qquad (14\ 17)$$

Радиус первой орбиты ($n = 1$) в атоме водорода ($Z = 1$) равен

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0{,}529\ \ 10^{-10}\ \text{м} \qquad (14.18)$$

и называется *первым боровским радиусом* Схематически круговые стационарные орбиты в атоме водорода изображены на рис. 49.

Энергия E_n электрона, находящегося на n-й стационарной орбите, определяется формулой (14.15), в которой под r следует понимать радиус

r_n n-й орбиты. Следовательно,

$$E_n = \frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad (14\,19)$$

Эта формула описывает уровни энергии стационарных состояний электрона в атоме водорода (рис. 50). При $n \to \infty$ уровни энергии сгущаются к своему предельному значению $E_\infty = 0$. Состояние атома с наименьшей энергией ($n = 1$) называется *основным*.

Обобщение правил квантования на эллиптические орбиты. Круговые орбиты являются частным случаем орбиты электрона, движущегося в кулоновском поле ядра. В общем случае движение электрона происходит по эллиптическим орбитам. Обобщение правил квантования на эллиптические орбиты было выполнено Ч. Вильсоном и А. Зоммерфельдом.

Механическая система с f степенями свободы описывается с помощью обобщенных координат q_i ($i = 1, 2, \ldots, f$) и обобщенных импульсов p_i, которые определяются формулой

$$p_i = \partial E_к/\partial \dot{q}_i,$$

где $E_к$ – кинетическая энергия системы, $\dot{q}_i$ – производные по времени от обобщенных координат. Если система имеет f степеней свободы, то на ее движение с помощью f квантовых чисел n_i ($i = 1, 2, \ldots, f$) накладывается f квантовых условий, имеющих вид

$$\oint p_i \mathrm{d}q_i = 2\pi\hbar n_i \quad (n_i = 1, 2, 3, \ldots, i = 1, 2, \ldots, f). \qquad (14\,20)$$

В этом выражении в качестве обобщенных координат q_i выбираются такие координаты, которые разделяются, т. е. в которых каждый импульс p_i является функцией только от соответствующей обобщенной координаты q_i. В качестве области интегрирования выбирается вся область изменения соответствующей переменной. Условия (14.20) позволяют из всего мыслимого по классической теории множества движений выделить некоторое счетное множество фактически допустимых движений, т. е проквантовать движение системы.

Рассмотрим квантование эллиптических орбит водородоподобного атома. В качестве обобщенных координат выберем полярный угол φ и расстояние r электрона от начала координат совпадающего с точкой нахождения ядра, имеющего заряд eZ. Кинетическая энергия

$$E_к = {}^1/_2 m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) \qquad (14\,21)$$

и, следовательно, обобщенные импульсы

$$p_\varphi = \partial E_к/\partial\dot{\varphi} = mr^2\dot{\varphi} = \mathrm{const},$$

$$p_r = \partial E_к/\partial\dot{r} = m\dot{r},$$

где постоянство p_φ – следствие центрального характера действующих сил. Запишем закон сохранения энергии:

$$E = E_к - Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r) = (p_r^2 + p_\varphi^2/r^2)/(2m) - Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r). \qquad (14\,22)$$

Поскольку в случае плоского движения система обладает двумя степенями свободы, всего имеется два квантовых условия (14.20):

$$\oint p_\varphi \mathrm{d}\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi, \qquad (14.23)$$

$$\oint p_r \mathrm{d}r = 2\pi\hbar n_r, \qquad (14\,24)$$

где целые числа n_φ и n_r называются *азимутальным и радиальным квантовыми числами*.

Из условия $p_\varphi = L = \mathrm{const}$ следует, что

$$p_\varphi = L = n_\varphi\hbar, \qquad (14.25)$$

где учтено, что φ изменяется от 0 до 2π.

Чтобы выполнить радиальное квантование (14.24), надо выразить обобщенный импульс p_r в виде функции от

r. Из (14.22) следует $p_r = (A + 2B/r + C/r^2)^{1/2}$, где

$$A = 2mE,\ B = mZe^2/(4\pi\varepsilon_0),\ C = n_\varphi^2\hbar^2. \tag{14.26}$$

Поэтому условие радиального квантования (14 24) имеет вид

$$\oint (A + 2B/r + C/r^2)^{1/2}\,dr = 2\pi\hbar n_r, \tag{14 27}$$

причем область интегрирования включает в себя все возможные значения r, т. е. от минимального значения до максимального и обратно до минимального. Минимальные и максимальные значения r являются теми значениями, при которых подынтегральное выражение обращается в нуль. Физически это соответствует тому, что в этих точках максимального приближения электрона к ядру и максимального удаления электрона от ядра радиальная скорость электрона обращается в нуль, а следовательно, обращается в нуль и радиальный импульс $p_r = m\dot{r} = 0$. Интеграл (14.27) вычисляется обычными методами и равен

$$\oint (A + 2B/r + C/r^2)^{1/2}\,dr =$$

$$= -2\pi i\,(\sqrt{C} - B/\sqrt{A})\ (i = \sqrt{-1})$$

Итак,

$$\frac{iZe^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{m}{\sqrt{2mE}} = (n_\varphi + n_r)\hbar$$

Отсюда

$$E_n = -\frac{Z^2e^4m}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{(n_r + n_\varphi)^2} =$$

$$= -\frac{Z^2e^4m}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{14.28}$$

где введено целое положительное число

$$n = n_r + n_\varphi, \tag{14 29}$$

называемое *главным квантовым числом*. Сравнивая выражение (14.28) для энергии стационарных состояний в случае эллиптических орбит с выражением для энергии (14.19) в случае круговых орбит, мы видим, что для эллиптических орбит получаются те же значения энергии, что и для круговых орбит, с той лишь разницей, что входящее в выражение энергии для круговых орбит квантовое число оказывается суммой азимутального и радиального квантовых чисел. Условиями квантования (14.23) и (14.24) из непрерывного множества всевозможных эллипсов отбираются лишь определенные эллипсы, размеры и форма которых определяются квантовыми числами n_φ и n_r, причем все эллипсы, для которых $n_\varphi + n_r = \text{const}$, энергетически эквивалентны определенной круговой орбите.

Спектральные серии атома водорода. В соответствии с условием частот Бора излучение атома происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. Пользуясь выражением (14.28), находим, что частота излучаемого света

$$\omega_{nl} = R(1/l^2 - 1/n^2), \tag{14 30}$$

где

$$R = Z^2e^4m/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3). \tag{14 31}$$

Формула (14.30) по виду совпадает с формулами (13.1)–(13.5), найденными эмпирически для частот, излучаемых атомом водорода. Величина R, вычисленная по (14.31), при $Z = 1$ с очень большой точностью совпадает с величиной R в формулах (13.1)–(13 5), которая была найдена экспериментально Формула (14.30), полученная на основе элементарной квантовой теории Бора, правильно описывает спектр атома водорода

Различные серии в спектре излучения атома водорода образуются в результате перехода электрона с внешних орбит на определенную внутреннюю орбиту

Серия Бальмера (13.1) испускается в результате переходов электрона с третьей, четвертой орбит и т. д. на вторую орбиту. Эти переходы показаны стрелками на рис 49. Серия Лаймана (13.2) получается в результате переходов электрона со второй, третьей орбит и т. д. на первую орбиту (штриховые стрелки). Остальные серии соответствуют переходам на третью, четвертую орбиты и т. д.

Переходы, приводящие к излучению различных линий в спектре атома водорода, могут быть также изображены на схеме уровней энергии атома. На рис. 50 стрелками показаны переходы, приводящие к излучению линий серии Бальмера, Лаймана и Пашена.

Энергия ионизации атома водорода. Если атом поглощает энергию извне, то энергия электрона увеличивается и он переходит на более внешнюю орбиту. Если сообщенная электрону энергия достаточно велика, то он может перейти на орбиту с $n = \infty$, т. е. покинуть пределы атома В результате этого атом ионизуется Энергия, необходимая для этого, называется *энергией ионизации*. Энергия ионизации для атома водорода в основном состоянии ($n = 1$) на основании (14.19) равна

$$E_{\text{ион}} = me^4/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2) = 13{,}6 \text{ эВ} \qquad (14\,32)$$

Это теоретическое значение для энергии ионизации находится в хорошем согласии со значением, полученным в результате экспериментальных измерений.

Спектр иона гелия. Простейшим после атома водорода водородоподобным атомом является ион гелия He^+. Вокруг ядра с зарядом $Z = 2$ в этом атоме вращается один электрон Формула (14 30) в рассматриваемом случае может быть записана следующим образом:

$$\tilde{\omega}_{nl} = 4R(1/l^2 - 1/n^2), \qquad (14.33)$$

где

$$R = me^4/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3) \qquad (14\,34)$$

– *постоянная Ридберга* для атома водорода

В крайней ультрафиолетовой части спектра иона гелия лежит серия

$$\tilde{\omega}_{n\,1} = 4R(1/1^2 - 1/n^2). \qquad (14\,35)$$

Серия

$$\tilde{\omega}_{n\,2} = 4R(1/2^2 - 1/n^2) = \\ = R[1/1^2 - 1/(n/2)^2] \qquad (14\,36)$$

имеет частоты, которые при $n = 4, 6, \ldots$ совпадают с соответствующими частотами серии Лаймана [см. (13.2)]. При $n = 3, 5, 7, \ldots$ формула (14.36) приводит к частотам, лежащим между частотами серии Лаймана (13.2).

Аналогичное положение у серии

$$\tilde{\omega}_{n,4} = 4R(1/4^2 - 1/n^2) = \\ = R[1/2^2 - 1/(n/2)^2], \qquad (14\,37)$$

линии которой через одну совпадают с бальмеровскими линиями водорода. Эти линии первоначально наблюдались в спектрах некоторых звезд и ошибочно приписывались водороду. Впоследствии они были получены в лабораторных условиях при свечении чистого гелия Однако более тщательные измерения положения линий по-

** **Главной особенностью столкновений α частиц достаточно большой энергии с атомами, свидетельствующей об ядерной модели атома, является изменение направления движения α-частиц в результате столкновения на очень большие углы, близкие к 180**

* Почему в модели атома Томсона невозможно отклонение α частиц в результате столкновения с атомом на очень большие углы близкие к 180°?

В чем планетарная модель атома несовместима с представлениями классической физики?

В чем состоят главные недостатки теории атома Бора?

казали, что полного совпадения между линиями спектра водорода и соответствующими линиями спектра иона гелия не наблюдается

Учет движения ядра. Это различие обусловлено конечностью массы ядра. При расчете водородоподобного атома, приведшего к формуле (14.19), предполагалось, что ядро неподвижно, т. е. имеет бесконечную массу.

В действительности же масса ядра $m_я$ конечна. Поэтому фактически и электрон и ядро движутся вокруг общего центра масс.

При рассмотрении задачи двух тел необходимо перейти в систему координат, связанную с центром масс. Все вычисления сохраняют силу, только при этом массу электрона m надо заменить приведенной массой μ:

$$\mu = mm_я/(m + m_я) = m/(1 + m/m_я), \tag{14 38}$$

где $m_я$ – масса ядра. В результате постоянная Ридберга по формуле (14.38) равна

$$R = \frac{Z^2e^4\mu}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3} = \frac{Z^2e^4m}{32\pi\varepsilon_0^2\hbar^3}\frac{1}{1 + m/m_я} = \frac{R_\infty}{1 + m/m_я}, \tag{14.39}$$

где

$$R_\infty = Z^2e^4m/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3) \tag{14 40}$$

является значением постоянной Ридберга в предположении бесконечной массы ядра.

Поэтому формулы для частот атома водорода и иона гелия выглядят следующим образом.

$$\omega_{nl} = \frac{R_\infty}{1 + m/m_H}\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{14 41}$$

$$\tilde{\omega}_{nl} = 4\frac{R_\infty}{1 + m/m_{He}}\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{14.42}$$

где m_H и m_{He} – массы ядер водорода и гелия. Поскольку $m_{He} \approx 4m_H$, точного совпадения между линиями в спектре атома водорода и соответствующими линиями в спектре иона гелия не должно быть. Измерение разницы в положении линий блестяще подтвердили формулы (14 41) и (14.42).

Изотопический сдвиг спектральных линий. Аналогичное положение со сдвигом линий должно наблюдаться у изотопов атома водорода. *Изотопами* называются элементы, заряд ядра которых одинаков, а массы различны. Иначе говоря, ядра изотопов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Так как химические свойства элементов определяются строением внешней части электронной оболочки атома, то химические свойства изотопов весьма близки друг к другу, поскольку их электронные оболочки почти идентичны. Важнейшими из изотопов водорода являются дейтерий и тритий Ядро атома дейтерия, называемое *дейтроном*, состоит из протона и нейтрона Ядро атома трития, называемое *тритоном*, состоит из протона и двух нейтронов.

Различие в массах ядер различных изотопов приводит к сдвигу линий друг относительно друга в их спектрах излучения. Этот сдвиг линий называется *изотопическим*.

Он невелик. Например, для дейтерия

$$R_D = R_\infty/(1 + m/m_D), \quad R_H = R_\infty/(1 + m/m_H) \tag{14 43}$$

и, следовательно,

$$R_D - R_H \approx R_\infty(m/m_H - m/m_D) \approx \approx R_\infty m/(2m_H), \tag{14 44}$$

где $m_D \approx 2m_H$, $m \ll m_H$. Тогда разность частот излучения

$$\Delta\omega \approx \omega m/(2m_H) \approx \omega/4000 \tag{14 45}$$

Эта разность частот надежно подтверждена экспериментом.

Атомы дейтерия присутствуют в обыкновенной воде в составе молекул тяжелой воды, т е молекул воды, в которых атомы водорода замещены атомами дейтерия. Пропорция атомов дейтерия в обыкновенной воде небольшая: примерно один атом дейтерия приходится на пять с половиной тысяч атомов водорода. Поэтому линии излучения дейтерия по сравнению с линиями излучения водорода очень слабы По сдвигу этих линий можно вычислить массу изотопов, а по интенсивности линий сделать заключение о концентрации изотопов. Этот метод анализа изотопного состава веществ по изотопическому сдвигу линий излучения широко используется в практике.

Недостатки теории Бора. Теория Бора явилась крупным шагом в понимании новых квантовых закономерностей, с которыми столкнулась физика при изучении явлений микромира, отчетливо показала неприменимость классической физики для описания внутриатомных явлений. Эвристическая ценность теории Бора сохраняется до настоящего времени: не давая всегда достаточно точных и надежных количественных результатов, она позволяет отчетливо классифицировать и качественно интерпретировать многие явления.

Однако с самого начала выявились существенные недостатки теории Бора. Прежде всего эта теория не была ни последовательно классической, ни последовательно квантовой, а была полуклассической, полуквантовой теорией

Недостаточность теории Бора выявилась уже при ее применении к атому водорода: давая правильно значения частот спектральных линий, она не позволяла вычислять их интенсивности. За пределами теории оставались также вопросы поляризации, когерентности. Теория не могла объяснить дублетный характер спектров щелочных металлов. Попытки построить в рамках теории Бора теорию атома гелия, простейшего после водорода атома, окончились неудачей. Вне теории Бора оставался вопрос о квантовании многоэлектронных систем, благодаря чему она не может объяснить существование обменных сил, ответственных за химические связи в молекулах В теории Бора оставался неясным вопрос о квантовании непериодических движений. Наконец, теория Бора не могла объяснить дифракцию частиц.

Поэтому теория Бора явилась очень важным, но все же переходным этапом от классической механики к последовательной квантовой механике.

Пример 14.1. В спектре излучения водорода вблизи линии с длиной волны $\lambda_1 = 486{,}1320$ нм обнаруживается линия с $\lambda_2 = 485{,}9975$ нм.

Имеются основания предполагать, что эта линия принадлежит спектру излучения изотопа водорода Определить изотоп

Из (14.19) и (14 39) следует, что

$$\lambda_1/\lambda_2 \approx (1 - m_e/m_1)/(1 - m_e/m_2), \qquad (14\,46)$$

где m_e, m_1, m_2 - массы электрона, ядра атома водорода и ядра неизвестного изотопа. Поэтому

$$1 - \lambda_1/\lambda_2 = (\lambda_2 - \lambda_1)/\lambda_2 =$$
$$= (m_e/m_2 - m_e/m_1)/(1 - m_e/m_1) \approx$$
$$\approx m_e/m_2 - m_e/m_1, \qquad (14\,47)$$

где отброшены величины второго порядка малости по сравнению с m_e/m_1 и m_e/m_2. С учетом $m_e/m_1 = 1/1835$ из (14.47) заключаем, что $m_e/m_2 = 1/3727$ и, следовательно, $m_2/m_1 \approx 2$. Если

предположение о принадлежности линии излучения спектру изотопа водорода правильно, то изотоп – дейтерий.

15. Опыты Штерна и Герлаха

Описываются опыты, в которых впервые было обнаружено явление пространственного квантования, и обсуждается его теоретическая интерпретация

Орбитальный магнитный момент атома по классической теории. Электрон, движущийся по замкнутой орбите вокруг ядра, эквивалентен круговому току, магнитный момент которого

$$p_m = eS/T, \qquad (15\,1)$$

где T – период обращения электрона; S – площадь, охватываемая орбитой электрона В поле центральных сил момент импульса L является интегралом движения:

$$mr^2 \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t = L = \mathrm{const}, \qquad (15\,2)$$

где m – масса электрона, r, φ – полярные координаты (рис. 51) Начало системы координат совпадает с ядром. Площадь эллиптической или круговой орбиты электрона

$$S = {}^1/_2 \int_0^{2\pi} r^2 \mathrm{d}\varphi \qquad (15.3)$$

Из (15.2) получаем $\mathrm{d}\varphi = [L/(mr^2)]\,\mathrm{d}t$ и, следовательно,

$$S = \frac{1}{2}\int_0^T [r^2 L/(mr^2)]\,\mathrm{d}t = TL/(2m). \qquad (15\,4)$$

Поэтому [см (15 1)]

$$p_m = \frac{1}{2}\frac{e}{m} L \qquad (15\,5)$$

Магнитный и механический моменты являются векторами. Из их определения как векторных величин следует, что для положительно заряженной частицы направления магнитного и механического моментов совпадают, а для отрицательно заряженной частицы они противоположны. Поэтому, обозначая алгебраическое значение заряда точечной частицы q, можно написать

$$\mathbf{p}_m = \frac{1}{2}\frac{q}{m}\mathbf{L} \qquad (15.6)$$

Для электрона $q = -e$; m его масса

Из (14.13) видно, что естественной единицей орбитального момента является постоянная Планка $\hbar$. Поэтому для электрона (15 6) целесообразно представить в виде

$$\mathbf{p}_m = -\mu_B \mathbf{L}/\hbar, \qquad (15\,7)$$

где

$$\mu_B = e\hbar/(2m) \qquad (15\,8)$$

– *магнетон Бора.* Величина $L/\hbar$ безразмерна и поэтому (15.7) дает значение магнитного момента в единицах магнетона Бора:

$$\mu_B = 9{,}27\ 10^{-24}\ \text{А м}^2 \qquad (15.9)$$

Движение магнитного момента в магнитном поле. Из курса электричества и магнетизма известно, что в однородном магнитном поле с магнитной индукцией **B** атом с постоянным магнитным моментом совершает, подобно гироскопу, прецессионное движение вокруг направления индукции магнитного поля, называемое *ларморовой прецессией* Для орбитального движения электрона круговая частота прецессии (ларморова частота) равна

$$\omega_L = \mu_B B/\hbar \qquad (15\,10)$$

Однако однородное магнитное поле не в состоянии само по себе изменить угол между направлениями индукции магнитного поля и магнитного момента атома В однородном магнитном поле не возникает также никаких сил, действующих на атом в

целом и стремящихся сообщить ему ускорение.

В неоднородном магнитном поле на атом с магнитным моментом $\mathbf{p}_m$ действует сила

$$F_x = \mathbf{p}_m \, \partial\mathbf{B}/\partial x, \; F_y = \mathbf{p}_m \, \partial\mathbf{B}/\partial y,$$
$$F_z = \mathbf{p}_m \, \partial\mathbf{B}/\partial z. \qquad (15\,11)$$

Так как атом электрически нейтрален, то других сил, действующих на него в магнитном поле, нет. Следовательно, изучая движение атома в неоднородном поле, можно измерить его магнитный момент.

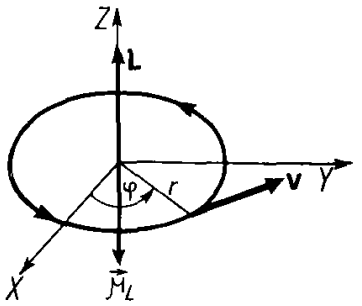
Пусть атом движется в направлении оси X, а неоднородность магнитного поля создана в направлении оси Z (рис. 52). Считая, что магнитное поле направлено вдоль оси Z, можем положить $B_x = 0$, $B_y = 0$, $B_z = B_z$ и переписать формулы (15.11) в виде

$$F_x = p_{mz}\partial B_z/\partial x, \; F_y = p_{mz}\partial B_z/\partial y,$$
$$F_z = p_{mz}\partial B_z/\partial z \qquad (15.12)$$

Неоднородное магнитное поле создается в достаточно длинном магните посредством придания полюсам в перпендикулярной оси X плоскости формы, показанной на рис 53 Магнитное поле симметрично относительно плоскости $y = 0$. Предполагается, что атом движется в этой плоскости и, следовательно, справедливо утверждение, что $B_x = 0$. Равенство $B_y = 0$ нарушается лишь в небольших областях у краев магнита. Этот краевой эффект не оказывает существенного влияния на траекторию атома в целом и им можно пренебречь Это позволяет написать уравнения (15.11) в виде (15.12). Из тех же обстоятельств следует, что $\partial B_z/\partial x$, $\partial B_z/\partial y = 0$, и формула (15.12) принимает вид

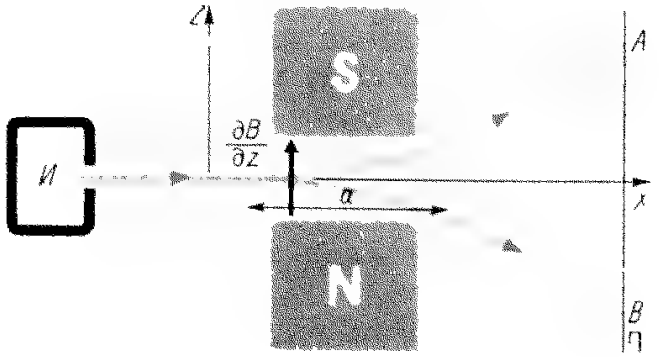
$$F_x = 0, \; F_y = 0, \; F_z = p_{mz}\partial B_z/\partial z. \qquad (15\,13)$$

Прецессия атомов в магнитном поле



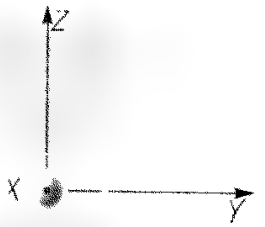
51

Момент импульса и орбитальный магнитный момент электрона, движущегося вокруг ядра



52

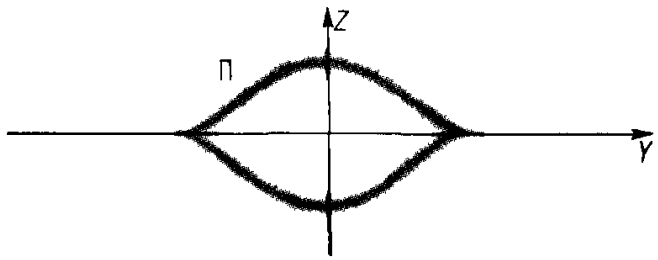
К расчету движения магнитного момента в неоднородном магнитном поле



53

Форма полюсов магнитов для создания неоднородного магнитного поля

не изменяет проекции p_{mz} магнитного момента атома на направление индукции поля, $\partial B_z/\partial z$ также при небольшом отклонении от оси X в направлении оси Z может считаться по-



54

Область отложения атомов серебра в опыте Штерна Герлаха

стоянной, равной $(\partial B_z/\partial z)_0$ на оси Поэтому уравнение движения атома в пространстве между магнитами

$$m\mathrm{d}v_z/\mathrm{d}t = p_{mz}(\partial B_z/\partial z)_0, \qquad (15.14)$$

где m – масса атома. Следовательно, при прохождении пути a между магнитами атом отклоняется от оси X на расстояние

$$z = p_{mz}(\partial B_z/\partial z)_0 (a/v)^2/(2m), \qquad (15.15)$$

где a – путь атома вдоль оси X в пространстве между магнитами (см. рис 52); v – скорость атома по оси X. Выйдя из пространства между магнитами, атом продолжает двигаться под постоянным углом к оси X по прямой линии и нетрудно вычислить его полное отклонение от оси X на любом расстоянии от магнита. Значения величин $(\partial B_z/\partial z)_0$, a, v, m, входящих в формулу (15.15), известны и по отклонению z можно определить p_{mz}.

Опыт Штерна и Герлаха. О. Штерн предложил (1921) идею эксперимента по измерению магнитного момента атома, который был выполнен им совместно с В. Герлахом (1922). По классическим представлениям в пучке атомов магнитные моменты направлены под всевозможными углами к оси Z и, следовательно, p_{mz} в (15.15) принимает весь интервал значений от $|\mathbf{p}_m|$ до $-|\mathbf{p}_m|$, где $|\mathbf{p}_m|$ – модуль магнитного момента. Пучок атомов вдоль оси X (см. рис. 52) распределяется на экране $П$ между A и B. Наибольшие отклонения испытывают атомы, магнитные моменты которых коллинеарны оси Z. По этим отклонениям можно определить модуль магнитного момента атома.

Штерн и Герлах проводили опыты с атомами серебра. Пучок атомов серебра образовывали в результате нагрева до высокой температуры металлических паров в замкнутом сосуде C. Выходящий из маленького отверстия сосуда C пучок атомов серебра коллимировали системой диафрагм и направляли между полюсами магнита. В области движения атомов был создан высокий вакуум. При попадании на холодную пластину $П$ атомы серебра осаждались на ней. Плотность отложений атомов пропорциональна интенсивности пучка атомов и времени падения пучка на пластину. Результат опыта оказался весьма загадочным. Все атомы в плоскости $y = 0$ сконцентрировались около точек A и B (см. рис. 52), а в области между A и B никаких атомов не оказалось. Атомы пучка вблизи плоскости $y = 0$ также сконцентрировались вблизи своих максимально возможных отклонений. Область отложения атомов серебра на пластине $П$ закрашена на рис 54. Получается, что магнитные моменты атомов направ-

** В однородном магнитном поле не возникает сил, действующих на атом в целом и сообщающих ему ускорение Однородное магнитное поле не изменяет угол между направлениями индукции магнитного поля и магнитного момента атома
В неоднородном магнитном поле на атом в целом действует сила, сообщающая атому ускорение

* Чем отличается соотношение между механическим и магнитным моментами электрона обусловленными его орбитальным движением и между спином и собственным магнитным моментом электрона?

лены параллельно оси Z, а под углом к оси Z направлены быть не могут, т. е. приходится признать, что ориентация магнитных моментов относительно магнитного поля изменяется дискретно

Это явление получило в дальнейшем название *пространственного квантования* (см. § 35, 37). Таким образом, дискретны не только атомные состояния, но дискретны также и ориентировки магнитных моментов атомов во внешнем магнитном поле, что является также принципиально новым свойством движения атомных частиц. В дальнейшем аналогичные результаты были получены в опытах с медью, золотом и рядом других атомов

Объяснение количественных результатов этого опыта стало возможным лишь в 1925 г , когда был открыт *спин электрона.* Было установлено, что магнитный момент атома серебра обусловлен не орбитальными моментами электронов, а внутренним магнитным моментом электрона, связанным с его *внутренним механическим моментом, называемым спином* (см. § 37).

Задачи

3.1. В спектре звезды Сириуса максимум интенсивности излучения приходится на длину волны $\lambda = 0{,}29$ мкм Определить температуру поверхности Сириуса.

3.2. На тонкую пластинку золотой фольги толщиной $d = 0{,}5\ 10^{-4}$ см нормально к поверхности падает узкий пучок α-частиц с интенсивностью $N = 10^3$ частиц/с и энергией 6 МэВ Сколько рассеянных α-частиц будет зарегистрировано в течение 5 мин в интервале углов между 59 и 61°? Плотность золота $\rho = 19{,}4$ г/см^3

3.3. На какое максимальное расстояние приблизится к ядру урана протон при лобовом ударе, если его первоначальная скорость равна $v = 0{,}5\ 10^7$ м/с?

3.4. После прохождения тонкой пластины из золотой фольги α-частица с энергией 4 МэВ отклонилась на угол 60° Вычислить прицельный параметр

3.5. Длина волны резонансной линии в спектре атомарного водорода равна $\lambda_p = 121{,}5$ нм, а длина волны границы серии Бальмера составляет $\lambda_\infty = 365$ нм Найти ионизационный потенциал атома водорода

3.6. Мощность излучения точечного заряда e дается формулой $P = [1/(6\pi\varepsilon_0)]\, e^2 |\mathbf{v}|^2/c^3$ Считая, что электрон в атоме вращается по окружности радиусом $r_0 = 10^{-10}$ м, оценить «время жизни» атома по классической теории

3.7. Вычислить полную энергию электрона в атоме водорода на первой, второй и третьей орбитах (эВ)

3.8. Пользуясь результатами предыдущей задачи, вычислить первый потенциал возбуждения атома водорода.

3.9. Система из электрона и позитрона, движущихся вокруг общего центра масс, называется позитронием Масса позитрона равна массе электрона, а заряд позитрона положителен и по модулю равен заряду электрона Найти расстояние между позитроном и электроном в основном состоянии и вычислить ионизационный потенциал

3.10. Какова скорость α-частицы, кинетическая энергия которой 3,84 МэВ?

3.11. Мишень из натрия ($Z = 11$, молярная масса $M = 2{,}3\ 10^{-2}$ кг/моль, плотность $\rho = 9{,}3 \times \times 10^3$ кг/м^3) рассеивает 10^4 α-частиц в определенном направлении за 1 с Сколько частиц будет рассеяно в том же направлении за 1 с золотой фольгой ($Z = 79$, $M = 0{,}197$ кг/моль) такой же толщины?

3.12. Некоторая фольга рассеивает за 1 с 10^6 частиц на углы больше 10° Сколько частиц за 1 с при неизменном потоке падающих частиц будет рассеяно под углами между 10 и 30° такой же фольгой, но в два раза меньшей толщины?

3.13. Чему равно прицельное рассеяние, если α-частица с кинетической энергией 8 МэВ на ядре золота рассеялась под углом 45°?

3.14. Рассчитайте значение следующих величин в планетарной модели атома водорода для электрона, движущегося по круговой орбите, радиус которой равен первому боровскому радиусу (5,3 нм) а) угловой частоты, б) линейной скорости, в) кинетической энергии, г) потенциальной энергии, д) полной энергии

3.15. В условиях задачи 3 14 найти центростремительное ускорение электрона и центростремительную силу

3.16. Для электрона, находящегося на первой боровской орбите, найти частоту обращения, силу кругового тока, магнитную индукцию, которая возникает в центре круговой орбиты электрона

3.17. Найти длину волны де Бройля для электрона, находящегося на третьей орбите ($n = 3$) атома водорода

3.18. В какое квантовое состояние ($n = ?$) переходит атом водорода, находящийся в основном состоянии ($n = 1$) при поглощении фотона с энергией 12,1 эВ?

3.19. На какое минимальное расстояние приблизится α-частица с энергией 10 МэВ при лобовом столкновении с ядром золота ($Z = 79$)?

3.20. В опыте Штерна Герлаха (рис 52) градиент магнитного поля $\partial B_z/\partial z = 500$ Тл/м, длина пути пучка между полюсами магнита $a = 0{,}1$ м, расстояние от магнита до экрана 1 м, используемые в опыте атомы серебра имеют проекции магнитного момента на ось Z, равные μ_B Температура печи, из которой выпускается пучок атомов серебра, равна 600 К Найти расстояние на экране между двумя пятнами, образовавшимися в результате расщепления пучка атомов серебра на два пучка

3.21. Найти длины волн коротковолновых границ серий Лаймана и Пашена в спектре излучения атома водорода

Ответы

3.1. 10^4 К **3.2.** 24 **3.3.** 10^{-12} м **3.4.** 5,1 10^{14} м **3.5.** 13,6 В **3.6.** 3 10^{11} с **3.7.** −13,6 эВ −3,4 эВ, −1,8 эВ **3.8.** 10,2 В **3.9.** 1 06 10^{-10} м, 6,8 эВ **3.10.** **1,37** 10^7 м/с **3.11.** 1,25 10^5 $с^{-1}$ **3.12.** 4,27 10^5 $с^{-1}$ **3.13.** 2,6 10^{13} м **3.14.** а) $4{,}1210^{16}$ $с^{-1}$, б) 2,19 10^6 м/с, в) 13,2 эВ, г) −27,2 эВ, д) −13,6 эВ **3.15.** 9,13 10^{20} $м/с^2$ 8,31 10^{10} Н **3.16.** 7 10^{15} Гц, 1,13 мА, 13,3 Тл **3.17.** 0,1 нм **3.18.** 3 **3.19.** 2,3 10^{14} м **3.20.** 0,039 м **3.21.** 91,2 нм, 820,6 нм

4

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

16

Уравнение Шредингера

17

Основные сведения из теории операторов

18

Представление динамических переменных посредством операторов

19

Изменение динамических переменных во времени

Квантовая механика изучает объект, который не встречается в классической физике и называется квантовым В классической физике он проявляет себя либо частицей, либо волной в зависимости от обстоятельств, однако теряя при этом часть свойств квантового объекта Поэтому классические образы, понятия, пространственно-временны́е соотношения и т д в применении к квантовому объекту, теряют свой привычный смысл, но используются за неимением других, а также потому, что квантовый объект является нам всегда в такой ситуации, когда эти образы, понятия, пространственно-временны́е соотношения и т. д имеют (хотя и приблизительно) свой привычный смысл. В квантовой модели необходимы также и другие образы, понятия и т д., не имеющие классических аналогов, но позволяющие объяснить наблюдаемые закономерности без наглядного представления о происходящем

16. Уравнение Шредингера

Обсуждаются условия применимости уравнения Шредингера, свойства волновой функции и ее нормировка, физический смысл собственных функций и собственных значений, принцип суперпозиции состояний

Уравнение Шредингера. Изложенные в § 10 соображения, которые привели к формулировке уравнения Шредингера (10.5), следует рассматривать лишь как наводящие соображения

Уравнение Шредингера (10.5) является новым уравнением физики, не являющимся дифференциальным уравнением классической физики. Его дифференциальная форма является лишь наиболее близким к классической форме представлением Свидетельством квантового характера этого уравнения является присутствие в нем постоянной Планка $\hbar$.

Уравнение Шредингера записывается в двух наиболее распространенных формах Его запись в форме

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + (2m/\hbar^2)[E - E_{\text{п}}(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad (16\,1)$$

более удобна для нахождения функции $\Psi(\mathbf{r})$ как решения дифференциального уравнения.

Другая форма записи

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \qquad (16\,2)$$

где

$$\hat{H} = -[\hbar^2/(2m)]\nabla^2 + E_{\text{п}}(\mathbf{r}), \qquad (16\,3)$$

более удобна для исследования принципиальных вопросов квантовой механики и обобщения уравнения Шредингера. Обе формы записи будут в дальнейшем обсуждаться и использоваться

Стационарные состояния. Уравнение Шредингера (16.1) описывает состояние движения корпускулы, которое не изменяется во времени и осуществляется при постоянной энергии корпускулы. Такое состояние называется *стационарным* Ошибочно думать, что в стационарном состоянии корпускула каким-то образом перемещается с течением времени из одной точки в другую, движется по какой-то траектории и т д. Движение корпускулы в классической механике понимается как ее перемещение в пространстве с течением времени. Движение корпускулы в квантовой механике понимается в более широком философском смысле (Аристотель) как изменение вообще. Поэтому движение связано не с пребыванием в стационарном состоянии, а с изменением стационарного состояния. Это имеет глубокий смысл, потому что в мире что-то происходит только тогда, когда что-то изменяется Если ничего не изменяется, то ничего и не происходит.

Если бы все составные части мира перешли в стационарное состояние, то этот переход был бы величайшим событием в истории Вселенной, после которого она перестала бы существовать С этим событием могло бы сравниться лишь другое событие, когда из некоторого стационарного состояния Вселенная перешла в нестационарное состояние, в котором она и пребывает сейчас. Это другое величайшее событие – возникновение Вселенной. Возможно, «большой взрыв», происшедший около 10–15 млрд. лет назад, в результате которого образовалась Вселенная, и был этим переходом из стационарного состояния в нестационарное. Но этого никто не знает, потому что о состоянии Вселенной до взрыва современная наука не может сообщить ничего вразумительного, хотя уже давно занимается этим вопросом.

Состояние Вселенной в целом не является стационарным, но ее состав-

ные части (например, атомы) могут находиться в стационарных состояниях. Однако если бы они пребывали вечно в этих состояниях, то с ними ничего не происходило бы и наука не знала бы об их существовании Их существование обнаруживаем тогда, когда они изменяют свое стационарное состояние В сущности говоря, только это и интересует науку, а не сами по себе стационарные состояния Однако, чтобы изучить изменения стационарных состояний, необходимо знать сами стационарные состояния Другими словами, стационарные состояния никаких событий в физическом мире не представляют, но позволяют понять и описать события, происходящие в физическом мире Стационарные состояния являются фундаментальным исходным моментом описания физического мира

О физических свойствах стационарных состояний уже говорилось в § 5, и здесь нет необходимости повторять сказанное. Отметим только еще раз наиболее фундаментальное свойство стационарного состояния – его единство в том смысле, которое разъяснено в § 5. Из физических свойств стационарных состояний вытекают математические требования, которые предъявляются к волновой функции $\Psi(x, y, z)$, описывающей стационарное состояние.

Математические требования к волновой функции. Волновая функция Ψ является решением дифференциального уравнения (16.1), а $|\Psi(x,y,z)|^2$ – плотностью вероятности нахождения частицы в точке (x, y, z) Другими словами, $|\Psi(x,y,z)|^2\,dx dy dz$ вероятность нахождения частицы в объеме $dx dy dz$ в окрестности точки (x, y, z) Отсюда следует, что функция Ψ должна быть непрерывной, однозначной и конечной во всех точках. Если потенциальная энергия $E_п(x, y, z)$ имеет поверхности разрыва непрерывности, то на таких поверхностях функция Ψ и ее первая производная должны оставаться непрерывными. В области пространства, где $E_п$ обращается в бесконечность, волновая функция Ψ должна быть равна нулю. Непрерывность Ψ требует, чтобы на границе этой области функция Ψ обращалась в нуль.

Условие нормировки волновой функции. Волновая функция определяется линейным уравнением с точностью до постоянного множителя, который можно выбрать так, чтобы удовлетворить интерпретации $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ как плотности вероятности Так как $\Psi^*\Psi dx dy dz$ – вероятность нахождения частицы в элементе объема $dx dy dz$, то

$$\int \Psi^*\Psi\, dx dy dz = 1 \qquad (16\,4)$$

показывает, что частица существует и находится где-то в пространстве. Интегрирование в (16.4) распространено на все пространство, хотя эффективно оно сводится к интегрированию по той области пространства, где плотность вероятности нахождения частицы отлична от нуля, т. е. области, где частицы наверняка нет ($|\Psi|^2 = 0$), исключаются из интегрирования в (16 4).

Равенство (16 4) называется *условием нормировки волновой функции.* Такая нормировка возможна *при дискретном спектре собственных значений При непрерывном спектре* собственных значений интеграл от $|\Psi|^2$ обращается в бесконечность и поэтому используется другая нормировка, о которой сказано ниже

Собственные функции и собственные значения. Уравнение Шредингера (16 1) имеет решения, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям не при любых значениях E, а лишь

при некоторых, которые будем обозначать $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Значения E, при которых (16.1) имеет решения, обладающие указанными свойствами, т е. $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$, называются *собственными значениями*, а функции $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n, \ldots$, являющиеся решениями уравнения (16.1) при $E = E_2$, $E = E_2, \ldots, E = E_n, \ldots$, *собственными функциями*, принадлежащими собственным значениям $E_1, E_2, \ldots, E_n$.

Ортогональность собственных функций. Две собственные функции, принадлежащие *различным* собственным значениям, *ортогональны* друг другу, т е интеграл от произведения одной из этих функций на функцию, комплексно сопряженную с другой, взятый по всей области интегрирования, равен нулю

Для доказательства выпишем уравнение Шредингера в виде (10 5) для функции Ψ_n и комплексно сопряженной с ней функции Ψ_n^*:

$$\nabla^2\Psi_n + (2m/\hbar^2)(E_n - E_n)\Psi_n = 0, \qquad (16\ 4а)$$

$$\nabla^2\Psi_n^* + (2m/\hbar^2)(E_n - E_n)\Psi_n^* = 0 \qquad (16\ 4б)$$

Умножая первое уравнение на Ψ_n^*, второе – на Ψ_n и вычитая почленно из первого уравнения второе, получаем

$$\Psi_n^*\nabla^2\Psi_n - \Psi_n\nabla^2\Psi_n^* + (2m/\hbar^2)(E_n - E_n)\Psi_n^*\Psi_n = 0 \qquad (16\ 5)$$

Разность первых двух членов можно преобразовать по формуле

$$\Psi_n^*\nabla^2\Psi_n - \Psi_n\nabla^2\Psi_n^* = \nabla(\Psi_n^*\nabla\Psi_n - \Psi_n\nabla\Psi_n^*) = \operatorname{div}\mathbf{A}, \qquad (16\ 6а)$$

где

$$\mathbf{A} = \Psi_n^*\nabla\Psi_n - \Psi_n\nabla\Psi_n^* \qquad (16\ 6б)$$

Поэтому предыдущее равенство можно записать следующим образом:

$$\operatorname{div}\mathbf{A} + (2m/\hbar^2)(E_n - E_n)\Psi_n^*\Psi_n = 0 \qquad (16.7)$$

Проинтегрируем последнее соотношение по некоторому объему V

$$\int_V \operatorname{div}\mathbf{A}\,dV + (2m/\hbar^2)(E_n - E_n)\int_V \Psi_n^*\Psi_n\,dV = 0 \qquad (16\ 8)$$

Первый интеграл по георему Гаусса – Остроградского можно преобразовать в интеграл по поверхности S, ограничивающей объем V·

$$\int_V \operatorname{div}\mathbf{A}\,dV = \int_S \mathbf{A}\,d\mathbf{S} = \int A_n\,dS \qquad (16\ 9)$$

Принимая, что $V \to \infty$, и считая, что на бесконечности функции Ψ стремятся к нулю достаточно быстро, так что A стремится к нулю быстрее, чем $1/r^2$, где r - радиус сферы, внутри которой заключен рассматриваемый объем, получаем

$$(E_n - E_n)\int_{V\to\infty} \Psi_n^*\Psi_n\,dV = 0 \qquad (16\ 10)$$

Значит, при $E_n \neq E_n$

$$\int \Psi_n^*\Psi_n\,dx\,dy\,dz = 0 \quad (n \neq n') \qquad (16\ 11)$$

Таким образом, собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны друг другу.

Условие нормировки и условие ортогональности:

$$\int \Psi_n^*\Psi_n\,dx\,dy\,dz = \delta_{nn} = \begin{cases} 1 & (n = n'), \\ 0 & (n \neq n'), \end{cases} \qquad (16\ 12)$$

где δ_{nn} - *символ Кронекера.*

Характер статистических закономерностей квантовой механики. При интерпретации волновой функции было отмечено, что квантовая механика допускает лишь вероятностные предсказания о поведении частиц. Хорошо известно, что и в классической статистической механике дается также лишь вероятностное предсказание о поведении частиц

Однако между закономерностями

статистической классической физики и статистическими закономерностями квантовой механики существует принципиальное различие.

Статистические закономерности классической физики являются результатом взаимодействия большого числа частиц, поведение каждой из которых описывается динамическими законами классической механики Как только число рассматриваемых частиц становится достаточно малым, статистические закономерности классической физики перестают действовать, а соответствующие статистические понятия (например, температура) теряют смысл По-другому обстоит дело со статистическими закономерностями в квантовой механике, которые выражают свойства индивидуальных микрочастиц и имеют место даже при наличии лишь одной частицы Как показали эксперименты, микрочастица обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Поэтому для описания ее движения неприменимы методы и понятия, которые использовались в классической физике в отдельности для формулировки теории движения корпускул и распространения волн Квантовая механика выработала новые представления о движении микрочастиц и о характере закономерностей, управляющих их движением

Неоднократно делались попытки придать статистическим закономерностям квантовой механики характер статистических закономерностей классической физики. Смысл этих попыток сводится к следующему Считается, что состояние микрочастицы характеризуется не только физическими величинами, которые может измерить экспериментатор посредством макроприборов, но и «скрытыми параметрами» Причем у частиц, состояния которых характеризуются одной и той же волновой функцией Ψ, «скрытые параметры» имеют различные значения, какой-то статистический разброс и вследствие этого движения микрочастицы описываются статистически. В качестве наглядного примера может быть взято взаимодействие частицы с флуктуациями вакуума (см. § 73), в результате чего движение частицы уподобляется движению броуновской частицы. Однако все попытки в этом направлении не увенчались успехом Эксперименты по изучению квантовых корреляций, выполненные в последние годы (см гл 15), показывают, что все эти попытки в рамках локального подхода несостоятельны в принципе Этими экспериментами не исключается возможность нелокальных теорий «скрытых параметров». Однако вряд ли поиски таких теорий перспективны.

Уравнение Шредингера, зависящее от времени. Уравнение Шредингера (16.1) определяет стационарные состояния и не зависит от времени

Как изменяется волновая функция с течением времени? Каким уравнением определяется это изменение? Для ответа на эти вопросы поступим следующим образом Представим волновую функцию, зависящую от времени, в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\Psi(\mathbf{r}) \quad (E = \hbar\omega), \qquad (16\,13)$$

где $\Psi(\mathbf{r})$ – решение уравнения Шредингера (16.2)

$$E\Psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_{\text{п}}\right)\Psi(\mathbf{r}) \qquad (16\,14)$$

Принимая во внимание очевидное равенство

$$E\Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \qquad (16\,15)$$

можно уравнение (16.14) записать так:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+E_{\text{п}}\right)\Psi(\mathbf{r},t) \qquad (16\,16)$$

Оно называется *уравнением Шредингера*, зависящим от времени.

Волновая функция $\Psi(\mathbf{r},t)$ должна удовлетворять тем же требованиям, которые налагаются на функцию $\Psi(\mathbf{r})$, т е функция $\Psi(\mathbf{r},t)$ должна быть непрерывной, однозначной и конечной Кроме того, очевидно, что

$$\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)=\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \qquad (16\,17)$$

и, следовательно, условие нормировки сохраняется с течением времени, т. е. если оно выполняется для одного какого-либо момента времени, то оно справедливо и для всех последующих моментов времени.

Изменение волновой функции во времени описывается уравнением Шредингера (16.16), которое, таким образом, выражает *принцип причинности в квантовой механике.*

Плотность заряда и плотность тока. Запишем уравнения Шредингера для волновой функции Ψ и комплексно-сопряженной функции Ψ^*·

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi-E_{\text{п}}\Psi=0, \qquad (16\,18\text{а})$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*-E_{\text{п}}\Psi^*=0. \qquad (16.18\text{б})$$

Умножая (16 18а) на Ψ^*, а (16.18б) на Ψ и вычитая почленно из второго уравнения первое, получаем

$$\frac{\hbar}{i}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)+$$

$$+\frac{\hbar^2}{2m}(\Psi\nabla^2\Psi^*-\Psi^*\nabla^2\Psi)=0 \qquad (16.19)$$

Учитывая, что

$$\Psi\nabla^2\Psi^*-\Psi^*\nabla^2\Psi=\operatorname{div}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi),$$

$$\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi),$$

и вводя обозначения

$$\mathbf{j}=\frac{iq\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi), \qquad (16\,20\text{а})$$

$$\rho=q\Psi^*\Psi, \qquad (16\,20\text{б})$$

где q -заряд частицы, можно уравнение (16.19) записать следующим образом·

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{j}=0. \qquad (16.21)$$

Уравнение такого вида в электродинамике выражает закон сохранения заряда, если под ρ понимать плотность заряда, а под $\mathbf{j}$ – плотность тока. Поэтому (16.20а) и (16 20б) являются квантово-механическими выражениями соответственно плотности тока и плотности заряда, а уравнение (16.21) представляет закон сохранения заряда.

** **Понятие движения в квантовой механике нельзя связать со стационарным состоянием, потому что в стационарном состоянии ничего не происходит и нет движения в широком (философском) смысле этого слова Движение связано с изменением стационарного состояния, и только при изменении стационарного состояния можно говорить, что в мире что-то изменяется и, следовательно, происходит Поэтому нельзя описать движение в квантовой механике без стационарного состояния, хотя само по себе оно не есть движение**
Наиболее фундаментальным свойством стационарного состояния является его единство

* Перечислите основные математические требо вания к вопновой функции Откуда эти требо вания возникают?
В чем состоит фундаментальное свойство стационарного состояния называемое его един ством?
Чем отличаются статистические закономер ности квантовой механики от статистических закономерностей кпассической физики?
В чем состоит отличие принципа суперпози ции квантовой механики от принципа супер позиции кпассической физики?

Принцип суперпозиции состояний. Как уже было сказано, волновая функция определена лишь с точностью до постоянного множителя, т е две волновые функции, отличающиеся только постоянным (комплексным или действительным) множителем, описывают одно и то же состояние. Это обстоятельство выше было использовано для нормировки волновой функции

Между различными состояниями системы существуют соотношения, в результате которых возникают новые состояния Суть этих соотношений выражается *принципом суперпозиции состояний* – одним из важнейших принципов квантовой механики, который заключается в следующем:
если квантовая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2, то она может находиться и в состоянии, описываемом волновой функцией

$$\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2, \qquad (16.22)$$

где a_1 и a_2 – произвольные, в общем случае комплексные числа.

Равенство (16.22), представляющее принцип суперпозиции квантовой механики, по своей форме совпадает с выражением принципа суперпозиции в классической физике, однако его содержание существенно иное В классической физике некоторая физическая величина, получающаяся в результате суперпозиции, является комбинацией величин, вступающих в суперпозицию Например, напряженность поля, получающегося в результате суперпозиции, в каждой точке равна сумме напряженности полей, вступающих в суперпозицию В квантовой механике ситуация совершенно другая. Пусть рассматривается некоторая физическая величина, которая в состоянии Ψ_1 имеет значение L_1, а в состоянии Ψ_2 – значение L_2 Выражение «физическая величина в состоянии Ψ_1 имеет значение L_1» означает следующее: если измерять эту величину у системы, которая описывается волновой функцией Ψ_1, то в результате этого измерения всегда получается значение L_1 По смыслу суперпозиции в классической физике следовало бы ожидать, что измеряемая величина в состоянии Ψ имеет некоторое значение, являющееся комбинацией величин L_1 и L_2 Мы говорим здесь о комбинации величин, имея в виду самый общий случай, потому что при суперпозиции в классической физике не все физические величины комбинируют между собой по линейным формулам (в качестве примера можно взять энергию электромагнитного поля). Однако в квантовой механике при измерении физической величины в состоянии Ψ получается не какая-то комбинация из L_1 и L_2, а только одно из двух значений· либо L_1, либо L_2; какое конкретно из этих значений получится в результате измерения, может быть предсказано только вероятностно и зависит от соотношения коэффициентов a_1 и a_2 (см. § 18) Таким образом, содержание принципа

Шредингер Эрвин
(1887 1961)
Австрийский физик, один из создателей квантовой теорни Разработал волновую механику и доказал ее идентичность матричной механике Гейзенберга Сформулировал основное уравнение квантовой механики, носящее его имя

суперпозиции квантовой теории (16.22) существенно отличается от содержания принципа суперпозиции в классической физике

Второе существенное различие принципов суперпозиции квантовой и классической физики состоит в следующем. Если в классической физике имеются, например, два одинаковых колебания, то в результате их суперпозиции получается новое колебание, отличное от исходных, причем физические величины в новом колебании имеют, вообще говоря, иные значения, чем в исходных колебаниях, участвующих в суперпозиции. В квантовой теории сложение двух одинаковых состояний сводится к умножению волновой функции на постоянную величину и, следовательно, приводит к тому же состоянию, потому что волновые функции, отличающиеся постоянным множителем, описывают одно и то же состояние Физические величины в результате такой суперпозиции не изменяют своих значений, потому что не изменяется состояние

Принцип суперпозиции показывает, что
из имеющихся квантовых состояний можно образовать многими способами новые состояния и каждое состояние можно рассматривать как результат суперпозиции двух или многих других состояний, причем бесконечным числом способов

Суперпозиция квантовых состояний является физическим принципом, но представление состояния как результата суперпозиции других состояний является чисто математической процедурой и всегда возможно независимо от физических условий Однако насколько это целесообразно и какое именно представление целесообразно, зависит от конкретных физических условий

Математическое следствие принципа суперпозиции (16.22) выражается следующим требованием· уравнение, которому удовлетворяет волновая функция, должно быть линейным, потому что только для линейных уравнений сумма решений с произвольными коэффициентами является также решением. В эксперименте проверяется непосредственно принцип суперпозиции состояний, а заключение о линейности уравнений выводится из результатов этих экспериментов.

17. Основные сведения из теории операторов

Излагаются математические сведения из теории операторов необходимые для понимания математического аппарата квантовой механики

Описание физических величин в классической физике. В математическом аппарате квантовой механики большое значение имеет понятие оператора В классической механике каждая физическая величина характеризуется ее числовым значением в той или иной точке пространства, в тот или иной момент времени Например, скорость частицы описывается в каждый момент времени вполне определенными числами v_x, v_y, v_z проекциями скорости на оси координат Иначе говоря, физические величины классической механики описываются функциями координат и времени

В общем случае функцией называется правило, по которому числу или совокупности чисел ставится в соответствие другое число или совокупность чисел. Задача классической механики состоит в отыскании функциональных зависимостей между различными величинами.

Описание физических величин в квантовой механике. В квантовой механике физические величины, вообще

говоря, не могут иметь определенные числовые значения. Рассмотрим, например, величину, характеризующую местонахождение частицы В классической механике местоположение частицы в каждый момент времени описывается тремя числами - координатами частицы. В квантовой механике можно говорить лишь о вероятности нахождения частицы в той или иной области пространства Эта вероятность вычисляется с помощью волновой функции Но волновая функция не позволяет представить координаты местонахождения частицы как функции времени Квантовая механика позволяет вычислять лишь вероятность той или иной координаты и ее среднее значение. Например, если имеется очень большое число совершенно идентичных, независимых друг от друга физических систем, которые описываются одинаковой волновой функцией, то при измерении числового значения какой-либо физической величины получаются в каждом измерении, вообще говоря, ее различные числовые значения Квантовая механика предсказывает вероятность получения того или иного числового значения измеряемой величины

В связи с этим
в квантовой механике физическая величина характеризуется не ее числовым значением, а оператором, которым эта физическая величина представляется. В данной конкретной ситуации числовое значение физической величины неопределенное, а оператор, который описывает физическую величину, вполне определен

Определение оператора. Функции осуществляют связь одних чисел с другими числами Операторы осуществляют связь одних функций с другими функциями.

Оператором называется правило, с помощью которого каждой функции из некоторого множества функций сопоставляется функция из того же или некоторого другого множества функций

Операторы обозначают буквами со значком $\hat{}$ сверху, например $\hat{A}$, $\hat{B}$ и т. д Если оператор $\hat{A}$ выражает правило, согласно которому функции u сопоставляется функция v, то это символически записывается в виде

$$v = \hat{A}u \qquad (17\,1)$$

Если, например, оператор $\hat{A}$ означает дифференцирование

$$\hat{A} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x},$$

то v будет производной от u:

$$v = \hat{A}u = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}u = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$$

Линейные операторы. Правила, с помощью которых одним функциям ставятся в соответствие другие функции, могут быть самыми разнообразными, т е операторы могут иметь самые разнообразные свойства. В квантовой механике для того, чтобы удовлетворить принципу суперпозиции состояний, используются лишь линейные операторы Оператор $\hat{A}$ называется *линейным*, если для любых функций u_1 и u_2 из рассматриваемого класса функций и для любых постоянных чисел a_1 и a_2 выполняется равенство

$$\hat{A}(a_1u_1 + a_2u_2) = a_1\hat{A}u_1 + a_2\hat{A}u_2 \qquad (17\,2)$$

Сумма и произведение операторов. Если для любой функции u

$$\hat{C}u = \hat{A}u + \hat{B}u,\ \hat{C}_1u = \hat{A}_1u - \hat{B}_1u,$$
$$\hat{C}_2u = \hat{A}_2(\hat{B}_2u), \qquad (17\,3)$$

то $\hat{C}$, $\hat{C}_1$, $\hat{C}_2$ называются соответственно *суммой операторов* $\hat{A}$ и $\hat{B}$, *разностью операторов* $\hat{A}_1$ и $\hat{B}_1$ и *произве-*

дением операторов $\hat{A}_2$ и $\hat{B}_2$:

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B},\ \hat{C}_1 = \hat{A}_1 - \hat{B}_1,\ \hat{C}_2 = \hat{A}_2\hat{B}_2 \tag{17 4}$$

Алгебраические свойства суммы и разности операторов аналогичны алгебраическим свойствам суммы и разности чисел: можно группировать слагаемые, изменять их порядок и т. д. Но алгебраические свойства произведения операторов значительно отличаются от алгебраических свойств чисел: произведение операторов зависит от порядка сомножителей в этом произведении:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}, \tag{17 5}$$

т. е. произведение операторов, вообще говоря, некоммутативно. Рассмотрим пример, когда в качестве оператора $\hat{A}$ берется умножение на координату x, а в качестве оператора $\hat{B}$ – оператор дифференцирования, т. е. $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \mathrm{d}/\mathrm{d}x$, тогда $\hat{A}\hat{B} = x\mathrm{d}u/\mathrm{d}x$ и

$$\hat{B}\hat{A}u = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}xu = u + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}u = (1 + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x})u$$

Поэтому $\hat{A}\hat{B} = x\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$, $\hat{B}\hat{A} = 1 + x\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ и

$$x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = \hat{A}\hat{B} \neq 1 + x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = \hat{B}\hat{A} \tag{17 6}$$

Коммутирующие и антикоммутирующие операторы. Операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называются коммутирующими, если их произведение не зависит от порядка сомножителей $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ Если для двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ выполняется равенство $\hat{A}\hat{B} = -\hat{B}\hat{A}$, то эти операторы называются *антикоммутирующими*.

Оператор $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ называется *коммутатором операторов* $\hat{A}$ *и* $\hat{B}$ и обозначается следующим образом.

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]. \tag{17.7}$$

Антикоммутатором операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \tag{17 8}$$

Собственные значения и собственные функции линейных операторов. Если в результате применения оператора $\hat{A}$ к некоторой функции u получается та же функция u, умноженная на некоторое число λ, то

$$\hat{A}u = \lambda u \tag{17 9}$$

Если функция u непрерывна, однозначна и конечна, то она называется *собственной функцией оператора* $\hat{A}$, принадлежащей собственному значению λ. Число λ называется *собственным значением оператора* $\hat{A}$. Обычно оператор и его собственное значение обозначаются одной и той же буквой

Совокупность собственных значений оператора называется его *спектром*. Если оператор $\hat{A}$ является линейным дифференциальным оператором, то, как доказывается в теории линейных дифференциальных уравнений, его спектр может быть как дискретным, т. е. состоящим из ряда чисел, так и непрерывным, т. е. состоящим из непрерывного множества чисел, заключенных в некотором интервале значений. Может случиться, что часть спектра будет дискретной, часть – непрерывной.

Линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы. В квантовой механике применяются не любые линейные операторы, а лишь *самосопряженные*, или *эрмитовы*, *операторы*. Оператор $\hat{A}$ называется *самосопряженным*, если для любых двух функций u и v

$$\int v^*\hat{A}u\,\mathrm{d}V = \int u\hat{A}^*v^*\,\mathrm{d}V, \tag{17 10}$$

где интегрирование производится по всей области изменения независимых переменных, совокупность дифференциалов которых обозначена $\mathrm{d}V$.

Важнейшее свойство самосопряженных операторов, обусловливающих их применение в квантовой механике, состоит в том, что
собственные значения самосопряженных операторов являются действительными числами.

Доказательство этого положения следует из равенства (17 10). Пусть $\hat{A}$ будет самосопряженным оператором, а u – собственная функция, принадлежащая собственному значеию λ. Тогда $\hat{A}u = \lambda u$, или $\hat{A}^*u^* = \lambda^*u^*$. Приняв в (17.10) $v = u$, имеем

$$\lambda\int u^*u\,dV = \lambda^*\int u^*u\,dV \qquad (17\ 11)$$

или

$$\lambda = \lambda^*, \qquad (17\ 12)$$

т е. собственное значение λ самосопряженного оператора $\hat{A}$ является действительным числом.

Ортогональность собственных функций. Собственные функции линейного самосопряженного оператора, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны друг другу, т. е. интеграл по всей области изменения независимых переменных от произведения одной из них на функцию, комплексно сопряженную с другой, равен нулю Пусть u_n и u_m – собственные функции оператора $\hat{A}$, принадлежащие различным собственным значениям λ_n и λ_m Тогда высказанное утверждение может быть математически записано в виде равенства

$$\int u_n^*u_m\,dV = 0 \quad (m \neq n) \qquad (17\ 13)$$

Докажем это утверждение. Собственные функции u_n и u_m удовлетворяют уравнениям

$$\hat{A}u_n = \lambda_n u_n,\ \hat{A}u_m = \lambda_m u_m, \qquad (17\ 14)$$

причем λ_n и λ_m – действительные числа, поскольку оператор $\hat{A}$ является самосопряженным. Из условия самосопряженности (17 10), записанного для u_n и u_m в виде

$$\int u_n^*\hat{A}u_m\,dV = \int u_m\hat{A}^*u_n^*\,dV, \qquad (17\ 15)$$

с учетом (17 14) следует, что

$$(\lambda_m - \lambda_n)\int u_n^*u_m\,dV = 0 \qquad (17\ 16)$$

Так как $\lambda_m \neq \lambda_n$, то получаем (17.13), что и требовалось доказать

Условие самосопряженности произведения двух самосопряженных операторов. Пусть операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ самосопряженные, т. е удовлетворяют условию (17 10) Учитывая самосопряженность оператора $\hat{A}$, имеем

$$\int v^*\hat{A}\hat{B}u\,dV = \int(\hat{B}u)\,\hat{A}^*v^*\,dV \qquad (17.17)$$

Из условия самосопряженности оператора $\hat{B}$ следует

$$\int(\hat{B}u)\,\hat{A}^*v^*\,dV = \int(\hat{A}^*v^*)(\hat{B}u)\,dV = \int u\hat{B}^*\hat{A}^*v^*\,dV \qquad (17.18)$$

Таким образом,

$$\int v^*\hat{A}\hat{B}u\,dV = \int u\hat{B}^*\hat{A}^*v^*\,dV \qquad (17\ 19)$$

Отсюда видно, что
произведение двух самосопряженных операторов является самосопряженным оператором только в том случае, когда эти операторы коммутируют.

Нормировка собственных функций. Собственные функции определяются лишь с точностью до произвольного постоянного множителя. Этот множитель можно подобрать так, чтобы собственные функции были нормиро-

** **Функцией называется правило, по которому числу сопоставляется число, а оператором называется правило, по которому функции сопоставляется функция**
Собственные значения эрмитовых операторов вещественные числа
Собственные функции эрмитовых операторов, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны друг другу

* Что такое вырожденные собственные значения?
Чем отличаются условия нормировки для дискретного и непрерывного спектров собственных значений?
Что такое полнота системы собственных функций линейных операторов?

ваны на единицу:

$$\int u_n^* u_n \mathrm{d}V = 1 \qquad (17\,20)$$

Полнота системы собственных функций. В теории линейных операторов доказывается, что система собственных функций широкого класса линейных операторов является полной ортогональной системой функций, т е не существует функции, которая была бы ортогональной всем функциям системы Исходя из этого утверждения доказывается, что любая функция, удовлетворяющая весьма широким математическим условиям, которые в физических приложениях, как правило, выполняются, может быть разложена по полной ортогональной системе собственных функций линейного оператора, т е представлена в виде бесконечного ряда

$$u = a_1 u_1 + a_2 u_2 + \quad + a_n u_n + \qquad (17\,21)$$

где a_n - постоянные числа, называемые коэффициентами разложения Эти коэффициенты разложения могут быть найдены путем умножения обеих частей равенства (17 21) на собственную функцию u_i^* и интегрирования по области изменения переменных Ввиду условия (17 13) все интегралы справа, за исключением члена с номером i, обращаются в нуль, а интеграл от произведения $u_i^* u_i$ на основании (17 20) равен единице. Поэтому для коэффициента a_i в (17 21) получаем

$$a_i = \int u_i^* u \mathrm{d}V \qquad (17\,22)$$

Отметим, что собственные функции могут нумероваться не одним индексом, а некоторой совокупностью индексов. В этом случае в выписанных выше формулах под индексами, которыми обозначают собственные функции, следует понимать совокупность индексов, а суммирование в (17.21) – как суммирование по различным совокупностям индексов. Условия ортогональности (17.13) и (17.20) можно записать в виде единой формулы:

$$\int u_n^* u_m \mathrm{d}V = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 \ (n = m), \\ 0 \ (n \neq m) \end{cases} \qquad (17\,23)$$

Если n и m означают некоторую совокупность индексов, то $n = m$ понимается как равенство соответствующих индексов из совокупностей, обозначенных n и m

Вырожденные собственные значения. Пусть одному и тому же собственному значению принадлежит не одна собственная функция, а несколько В этом случае данное собственное значение называем вырожденным. Собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению, вообще говоря, не ортогональны друг другу, но ортогональны другим собственным функциям, принадлежащим другим собственным значениям Однако с помощью процесса ортогонализации (см § 21) собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению, всегда можно подобрать так, чтобы они были ортогональны друг другу

Непрерывный спектр собственных значений. В предшествующем изложении формулы выписывались применительно к дискретному спектру собственных значений. В случае непрерывного спектра некоторые формулы изменяются Пусть оператор $\hat{A}$ имеет непрерывный спектр собственных значений λ Собственную функцию, принадлежащую собственному значению λ, обозначим u_λ, причем предполагается, что число λ изменяется непрерывно.

Условие ортогональности (17 13) собственных функций, принадлежащих различным собственным значениям, полностью сохраняется для непрерывного спектра.

$$\int u_{\lambda'}^* u_\lambda \, dV = 0 \quad (\lambda \neq \lambda') \tag{17 24}$$

Однако нормировать собственные функции непрерывного спектра на единицу, как в дискретном спектре, нельзя, потому что интеграл от квадрата модуля собственной функции непрерывного спектра обращается в бесконечность:

$$\int u_{\lambda'}^* u_\lambda dV = \infty \tag{17 25}$$

Поэтому собственные функции непрерывного спектра нормируют с помощью дельта-функции

$$\delta(\lambda) = \begin{cases} 0 \ (\lambda \neq 0), \\ \infty \ (\lambda = 0), \end{cases} \tag{17 26}$$

причем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\lambda) \, d\lambda = 1 \tag{17 27}$$

Основное свойство δ-функции, которое легко доказывается с помощью теоремы о среднем, состоит в том, что для широкого класса функций $f(\lambda)$ выполняется равенство

$$\int_a^b f(\lambda') \, \delta(\lambda - \lambda') \, d\lambda' = \begin{cases} 0 \quad [\lambda \text{ вне } (a, b)], \\ f(\lambda) \ [\lambda \text{ внутри } (a, b)] \end{cases} \tag{17 28}$$

Таким образом, $\delta(\lambda)$ является предельным случаем некоторой функции, которая стремится к нулю во всех точках λ, отличных от нуля, а вблизи нуля стремится к бесконечности так, что интеграл по области, включающей нулевую точку, равен единице Вместо условия ортонормированности (17.23) для дискретного спектра в случае непрерывного спектра имеем

$$\int u_{\lambda'}^* u_\lambda \, dV = \delta(\lambda - \lambda') \tag{17 29}$$

Разложение некоторой функции по собственным функциям непрерывного спектра имеет вид

$$u = \int a_\lambda u_\lambda \, d\lambda, \tag{17 30}$$

причем коэффициенты a_λ теперь составляют непрерывное множество чисел a_λ и находятся из условия

$$\int u_{\lambda'}^* u dV = \int u_{\lambda'}^* dV \int a_\lambda u_\lambda d\lambda = \int a_\lambda d\lambda \int u_{\lambda'}^* u_\lambda dV =$$
$$= \int a_\lambda d\lambda \, \delta(\lambda' - \lambda) = a_{\lambda'} \tag{17 31}$$

Если спектр отчасти непрерывный, отчасти дискретный, то разложение некоторой функции по собственным функциям является суммой ряда (17 21) и интеграла (17 30)

$$u = \sum_n a_n u_n + \int a_\lambda u_\lambda d_\lambda, \tag{17 32}$$

причем коэффициенты a_n и a_λ определяются формулами (17 22) и (17 31) Суммирование и интегрирование в (17 32) распространено на всю область изменения соответствующих переменных

Формула для суммы произведений собственных функций. Из формулы (17.21) для разложения произвольной функции по системе собственных функций может быть получено важное соотношение для суммы произведений собственных функций Подставляя (17 22) в (17 21), находим

$$u(x) = \sum_i a_i u_i(x) =$$
$$= \sum_i \int u_i^*(x') \, u(x') \, dx' \, u_i(x) =$$
$$= \int dx' \, u(x') \left[\sum_i u_i^*(x') \, u_i(x) \right] \tag{17 33}$$

Сравнивая (17.33) с (17.28), заключаем, что

$$\sum_i u_i^*(x') \, u_i(x) = \delta(x - x') \tag{17 34}$$

Аналогичное соотношение может быть получено и в случае непрерывного спектра Подставляя (17 31) в (17 30), находим

$$u(x) = \int a_\lambda u_\lambda(x) d\lambda =$$
$$= \int u_\lambda(x) d\lambda \int u_\lambda^*(x') \, u(x') \, dx' =$$
$$= \int dx' u(x') \int u_\lambda^*(x') \, u_\lambda(x) \, d\lambda \tag{17 35}$$

Отсюда следует, что

$$\int u_\lambda^*(x') \, u_\lambda(x) \, d\lambda = \delta(x - x'). \tag{17 36}$$

18. Представление динамических переменных посредством операторов

Излагается физическая интерпретация математического аппарата квантовой механики

Постулаты квантовой механики. В классической механике для описания движения частиц используются координаты, импульсы частиц и другие физические величины, называемые *динамическими переменными* В каждый момент времени они имеют определенные числовые значения Главная задача описания движения частиц в классической механике состоит в определении зависимости динамических переменных от времени

В квантовой механике можно говорить лишь о вероятности того или иного значения динамической переменной и о среднем значении динамической переменной, а не об ее определенном числовом значении в данный момент времени и изменении этого значения со временем. Поэтому классическое описание движения частицы и выражение динамических переменных в виде функций времени теряют смысл. Основные положения квантовой механики аксиоматически могут быть сформулированы в виде следующих четырех постулатов (более общая формулировка этих постулатов дана в § 23).

1. Состояние движения частицы описывается волновой функцией Ψ.

2 Каждая динамическая переменная представляется определенным линейным эрмитовым оператором

3 При измерении числового значения некоторой динамической переменной, изображаемой оператором $\hat{A}$, с определенной вероятностью получается одно из чисел $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n, \ldots$, являющихся собственными значениями оператора $\hat{A}$.

Вероятность получения при измерении того или иного значения λ_i вычисляется с помощью следующего правила Обозначим u_n собственные функции оператора $\hat{A}$ измеряемой динамической переменной

$$\hat{A}u_n = \lambda_n u_n,$$

которые составляют полную ортонормированную систему, и разложим нормированную волновую функцию Ψ по этой системе собственных функций.

$$\Psi = \sum_m a_m u_m$$

Вероятность того, что при измерении динамической переменной A будет получено числовое значение λ_n, равна $|a_n|^2$

4 Волновая функция Ψ подчиняется уравнению Шредингера (16 16)

Вычисление средних значений динамических переменных. В теории вероятностей среднее значение величины $\langle A \rangle$, принимающей значения $\lambda_n (n = 1, 2, \ldots)$ с вероятностями $|a_n|^2$, вычисляется по формуле

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \lambda_n |a_n|^2 \qquad (18\ 1)$$

Это правило может быть обобщено· среднее значение динамической переменной, представляемой оператором $\hat{A}$, в состоянии, характеризуемом волновой функцией Ψ, задается формулой

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \mathrm{d}V \qquad (18\ 2)$$

Если представить Ψ и Ψ^* в виде рядов (17.21) и подставить полученные ряды в (18 2), то, произведя необходимые действия, получим формулу (18 1), что доказывает обоснованность (18 2)

Оператор координаты. Операторы, представляющие динамические переменные, должны быть самосопряженными эрмитовыми операторами. Вы-

бор их конкретного вида определяется согласием полученных с их помощью результатов с экспериментами.

Величина $\Psi^*(x)\Psi(x)$ характеризует плотность вероятности нахождения частицы в точке x (для простоты написания формул рассматриваем случай одного измерения). Следовательно, среднее значение координаты

$$\langle x\rangle = \int\Psi^*(x)\Psi(x)x\mathrm{d}x = \int\Psi^*(x)x\Psi(x)\mathrm{d}x \qquad (18\ 3)$$

Сравнение (18 3) с (18.2) показывает, что в качестве оператора координаты x следует выбрать оператор умножения на эту координату, т е. применение оператора координаты $\hat{x}$ к некоторой функции $f(x)$ сводится к умножению этой функции на x: $\hat{x}f(x) = xf(x)$, т. е. оператор $\hat{x} = x$.

Оператор импульса. Для нахождения оператора импульса вспомним, что, согласно гипотезе де Бройля, свободная частица, имеющая импульс p_x, представляется плоской волной с волновым числом $k_x = p_x/\hbar$ и частотой $\omega = E/\hbar$. Поэтому следует потребовать, чтобы уравнение на собственные значения для импульса

$$\hat{p}_x\Psi = p_x\Psi \qquad (18\ 4)$$

имело решение в виде плоских волн

$$\Psi = A\mathrm{e}^{-\imath(\omega t - k_x x)} = A\mathrm{e}^{\ \imath(Et - p_x x)}. \qquad (18\ 5)$$

где A – несущественная для данного вопроса нормировочная постоянная

Сравнение (18 4) с (18.5) показывает, что в качестве оператора импульса $\hat{p}_x$ следует выбрать оператор

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x}. \qquad (18.6)$$

При таком выборе оператора $\hat{p}_x$ уравнение (18 4) удовлетворяется функцией (18 5). Аналогично выражаются и другие составляющие оператора импульса. Поэтому в векторной форме оператор импульса можно записать в виде

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{\imath}\left(\mathbf{i}_x\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{i}_y\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{i}_z\frac{\partial}{\partial z}\right) = \frac{\hbar}{\imath}\nabla, \qquad (18\ 7)$$

где $\mathbf{i}_x$, $\mathbf{i}_y$, $\mathbf{i}_z$ – орты.

Гамильтониан. В классической физике *функцией Гамильтона* называется полная энергия, выраженная через импульсы и координаты частиц. Для одной частицы полная энергия сводится к сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = p^2/(2m) + E_{\text{п}}(\mathbf{r}) \qquad (18\ 8)$$

В квантовой механике функции Гамильтона должен соответствовать оператор Он получается в результате подстановки в (18.8) вместо $\mathbf{p}$ оператора $\hat{\mathbf{p}}$ из (18 7):

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + E_{\text{п}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_{\text{п}}(\mathbf{r}) \qquad (18\ 9)$$

Момент импульса частицы. В классической физике момент импульса частицы определяется как векторное произведение радиуса-вектора частицы на ее импульс:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p} \qquad (18\ 10)$$

или в координатном виде

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y,\\ L_y &= zp_x - xp_z,\\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \qquad (18\ 11)$$

В квантовой теории проекциям момента импульса ставятся в соответствие операторы следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{\imath}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),\\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{\imath}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),\\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{\imath}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \qquad (18\ 12)$$

Оператор полной энергии. *Оператор полной энергии* $\hat{E}$ следует выбрать

так, чтобы его собственные значения были равны энергии E частицы Найдем его возможный вид на примере свободной частицы, обобщив результат на общий случай Необходимо потребовать, чтобы уравнение

$$\hat{E}\Psi = E\Psi \qquad (18\ 13)$$

имело решение в виде плоской волны (18.5), описывающей свободную частицу с энергией E. Легко заметить, что

$$\hat{E} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} \qquad (18\ 14)$$

Найденный для частного случая вид оператора полной энергии (18 14) обобщается на произвольный случай

Оператор произвольной функции динамических переменных. Приведенные примеры операторов наводят на мысль, что если имеется некоторая функция $F(x, p)$ динамических переменных (x, p), то соответствующий этой функции оператор $\hat{F}$ получается заменой величины p ее операторным выражением (18 7) Во всех приведенных выше случаях это правило выполняется Однако в общем случае поступать так нельзя, поскольку получающийся при этом оператор $\hat{F}\left(x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)$ не является самосопряженным и, следовательно, не может быть использован в квантовой механике Так можно поступать лишь в том случае, когда получающийся оператор самосопряжен. В частности, если

$$F(x, p) = F_1(x) + F_2(p), \qquad (18\ 15а)$$

то соответствующий оператор записывается следующим образом

$$\hat{F} = \hat{F}_1(x) + \hat{F}_2\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (18\ 15б)$$

Условие одновременной измеримости различных динамических переменных. Выше было отмечено, что при измерении динамической переменной получается вполне определенное числовое значение лишь в том случае, когда волновая функция, описывающая систему, является собственной функцией измеряемой динамической переменной Но собственные функции операторов различных динамических переменных, вообще говоря, различны, поэтому различные динамические переменные не могут при измерениях одновременно давать определенные числовые значения Однако при определенном условии это возможно. Необходимым и достаточным условием является коммутативность операторов этих динамических переменных Доказательство необходимости условия состоит в следующем

Пусть операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ имеют общие собственные функции и, следовательно, соответствующие динамические переменные одновременно измеримы Тогда из уравнений

$$\hat{A}u = \alpha u \quad \hat{B}u = \beta u \qquad (18\ 16а)$$

находим, что

$$\hat{A}\hat{B}u = \beta\hat{A}u = \beta\alpha u \qquad (18\ 16б)$$

$$\hat{B}\hat{A}u = \alpha\hat{B}u = \alpha\beta u \qquad (18\ 17)$$

Отсюда видно, что операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \qquad (18\ 18)$$

Доказательство достаточности условия проводится следующим образом Если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют, то, обозначив для определенности собственную функцию оператора $\hat{B}$ через u, т е считая, что

$$\hat{B}u = \beta u \qquad (18\ 19)$$

можно на основании (18 18) и (18 19) написать

$$\hat{B}\hat{A}u = \hat{A}\hat{B}u = \beta\hat{A}u. \qquad (18.20)$$

Это означает, что функция $\hat{A}u$ – собственная функция оператора B, принад-

лежащая собственному значению β. Но, согласно (18 19), собственной функцией оператора $\hat{B}$, принадлежащей собственному значению β, является функция u. Следовательно, функции $\hat{A}u$ и u совпадают с точностью до числового множителя α:

$$\hat{A}u = \alpha u \qquad (18\ 21)$$

Это равенство показывает, что u – собственная функция оператора $\hat{A}$, т.е операторы $\hat{B}$ и $\hat{A}$ имеют общую собственную функцию и поэтому соответствующие им динамические переменные одновременно измеримы Теорема доказана.

Принцип дополнительности. Из изложенного выше следует, что в квантовой механике для описания движения частиц нельзя пользоваться одновременно всеми теми переменными, которыми пользуются при описании движения частиц в классической механике. Координата и соответствующий этой координате импульс частицы могут быть примером пары таких переменных Следовательно, в квантовой механике состояние движения описывается меньшим числом переменных и является менее подробным, чем в классической физике, описанием

Выберем всевозможные физические величины, операторы которых коммутируют между собой Эти величины одновременно имеют определенные значения Их совокупность дает полное квантово-механическое описание и составляет полный набор величин в квантовой механике, хотя в классической механике для полного описания движения необходимо пользоваться одновременно с этими величинами также и другими

Выбрав в качестве полного набора величин некоторые конкретные величины (например, в числе прочих – координаты), мы исключим из рассмотрения другие (в данном случае в числе прочих - импульсы), операторы которых не коммутируют с ними и, следовательно, не могут входить в тот же самый полный набор. Однако эти другие величины, в свою очередь, могут входить в другой полный набор, которым можно также пользоваться для описания движения В частности, можно пользоваться координатами и временем и тогда получим описание системы, рассматриваемой в пространстве и времени, но можно пользоваться и импульсно-энергетическими переменными и тогда получается описание, в котором как бы теряется связь с пространством и временем Таким образом, ситуация такова: либо выбирается один полный набор величин, тогда при рассмотрении физического явления нельзя учесть некоторые важные особенности, которые связаны с величинами, не входящими в рассматриваемый набор, либо выбирается другой полный набор величин и тогда теряется то, что связано с величинами первого набора В этом и состоит сущность принципа дополнительности

Из изложенного видно, что принцип дополнительности является просто констатацией ситуации, которая существует в квантовой механике Но при истолковании принципа дополнительности необходимо иметь в виду следующие обстоятельства.

Прежде всего возникает вопрос об источнике дополнительности Очевидно, что дополнительность возникает вследствие тех же обстоятельств, в результате которых возникают и другие квантовые закономерности, т е обусловливается свойствами микрочастиц, из-за чего их нельзя рассматривать ни с чисто корпускулярной, ни с чисто волновой позиции В некото-

ром смысле принцип дополнительности и есть констатация наличия этих двух сторон в одном явлении Поэтому попытка связать принцип дополнительности с существованием двух классов измерительных приборов и с какими-то особенностями измерения некорректна.

Далее необходимо определить значение принципа дополнительности Иногда односторонне подчеркивается различие двух сторон дополнительности и забывается об их единстве. Говорится, что можно принять во внимание одни стороны явления, но тогда из виду ускользают другие, и наоборот. Однако необходимо заметить, что речь идет о различных подходах к рассмотрению одной и той же объективной сущности Поэтому различные подходы к изучению и истолкованию явлений не исключают, а дополняют друг друга. Всестороннее изучение явления возможно лишь тогда, когда оно действительно изучается со всех сторон Принцип дополнительности и указывает на то обстоятельство, что в явлении имеется несколько сторон Неправильное толкование принципа дополнительности состоит в попытке свести его содержание к требованию изучать явления только с какой-либо одной стороны.

Чистые и смешанные состояния. Для того чтобы полностью определить волновую функцию, описывающую данное состояние, необходимо посредством измерений задать полный набор динамических переменных Волновая функция рассматриваемого состояния является собственной функцией операторов, представляющих полный набор физических величин. При этом условии волновая функция определяется полностью и дает максимально полное описание системы, которое возможно в квантовой механике Такого рода состояния, описываемые полностью определенной волновой функцией, называются *чистыми.*

В чистых состояниях осуществляется максимально полное описание состояния квантовой системы.

Однако в квантовой механике возможны и такие состояния, которым не соответствует никакая волновая функция. Это возможно в том случае, когда по каким-либо причинам нельзя определить состояние с помощью полного набора величин и надо довольствоваться неполным описанием В этом случае в результате измерений физических величин в рассматриваемой системе можно установить·

а) какие чистые состояния Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, . присутствуют в исследуемом состоянии, поскольку известно, каким чистым состояниям соответствуют те или иные значения физических величин,

б) вероятности $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$, $\mathscr{P}_3$, .. , с которыми чистые состояния Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, .. присутствуют в исследуемом состоянии, поскольку вероятность может быть вычислена по относительной частоте появления того или иного результата измерения

Однако по этим данным невозможно построить волновую функцию исследуемого состояния, потому что в ожидаемом на основании принципа суперпозиции представлении

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n \qquad (18\ 22)$$

известны лишь квадраты модулей коэффициентов $|a_n|^2 = \mathscr{P}_n$, но неизвестны сами коэффициенты Коэффициенты a_n известны лишь с точностью до фазовых множителей $\exp(i\alpha_n)$ Таким образом, волновая функция в этом случае остается неопределенной Состояния, которым нельзя сопоста-

вить никакую волновую функцию, называются *смешанными*.

Смешанные состояния описываются набором волновых функций Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, .. чистых состояний, входящих в смешанное состояние, и набором вероятностей $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$, $\mathscr{P}_3$, , с которыми чистые состояния Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, . входят в смешанное

Зная наборы волновых функций чистых состояний и соответствующие вероятности, можно вычислять средние значения физических величин в смешанном состоянии Если физическая величина представлена оператором $\hat{A}$, то ее среднее значение

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \mathscr{P}_n \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n \, dV \qquad (18\,23)$$

Сравним (18 23) с формулой для среднего в чистом состоянии, т. е. в том случае, когда состояние описывается формулой (18.22).

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, dV = \sum_n a_n^* a_n \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n \, dV +$$

$$+ \sum_{n \neq m} \sum_m a_n^* a_m \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_m \, dV =$$

$$= \sum_n \mathscr{P}_n \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n \, dV + \sum_{n \neq m} \sum_m a_n^* a_m \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_m \, dV \qquad (18\,24)$$

Гейзенберг Вернер
(1901 1976)
Немецкий физик один из создателей современной физики создатель квантовой механики (в матричной формулировке) автор принципа неопределенности Автор важных работ по структуре атомного ядра релятивистской квантовой механике, квантовой теории поля, теории ферромагнетизма, философии естествознания

Сравнение (18 23) с (18 24) показывает, что в выражении для среднего в чистом состоянии присутствует дополнительный член, учитывающий интерференцию различных состояний, входящих в чистое состояние Следовательно, смешанное состояние есть некогерентная смесь составляющих его чистых состояний, а чистое состояние есть когерентная смесь составляющих его чистых состояний

Примером смешанного состояния может служить состояние молекул газа, находящегося в тепловом равновесии, если имеется в виду их тепловое движение (а не внутреннее состояние) В этом случае волновыми функциями чистых состояний, входящих в смешанное состояние, являются плоские волны, а соответствующие вероятности даются распределением Максвелла.

Соотношение неопределенностей. Вычислим коммутатор операторов координаты $\hat{x}$ и импульса $\hat{p}$ Учитывая (17 7), находим

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i}. \qquad (18\,25)$$

Аналогичные соотношения получаются и для других проекций координаты и импульса Различные проекции этих операторов, очевидно, коммутируют Например,

$$[\hat{p}_x, y] = 0 \qquad (18\,26)$$

Из (18.25) следует, что координата и импульс при измерении не могут давать одновременно определенных значений. Измеряя одновременно у частицы в некотором состоянии координату и импульс, мы будем получать значения этих величин, разбросанные около некоторых средних. Такой разброс величин в математике характеризуется дисперсией или сред-

ним квадратичным отклонением. Соотношение неопределенностей, установленное Гейзенбергом и поэтому называемое *соотношением неопределенностей Гейзенберга*, выражает связь между дисперсией координаты и импульса частицы.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга. Обозначим $\langle x\rangle$ и $\langle p\rangle$ средние значения координаты и импульса частицы (для простоты написания рассматриваем одно измерение). Дисперсии, характеризующие разброс величин около их средних значений, вычисляются по формулам

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle(x-\langle x\rangle)^2\rangle = \langle x^2\rangle - 2\langle x\langle x\rangle\rangle + \langle x\rangle^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2, \quad (18\,27)$$

$$\langle(\Delta p)^2\rangle = \langle(p-\langle p\rangle)^2\rangle = \langle p^2\rangle - 2\langle p\langle p\rangle\rangle + \langle p\rangle^2 = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2 \quad (18\,28)$$

Для дальнейших расчетов удобно выбрать такую систему координат, в которой средняя величина координаты частицы и ее средний импульс равны нулю: $\langle x\rangle = 0$, $\langle p\rangle = 0$ В этой системе координат

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)x^2\Psi(x)\mathrm{d}x, \quad (18\,29)$$

$$\langle(\Delta p)^2\rangle = \langle p^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\hat{p}^2\Psi(x)\mathrm{d}x = -\hbar^2\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x)\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2}\mathrm{d}x \quad (18.30)$$

Соотношение неопределенностей устанавливает связь между $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}$ и $\sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle}$ Для нахождения этой связи рассмотрим интеграл

$$I(\zeta) = \int_{-\infty}^{\infty}\left|\frac{\mathrm{d}\Psi(x)}{\mathrm{d}x} + \zeta x\Psi(x)\right|^2\mathrm{d}x, \quad (18\,31)$$

являющийся положительно-определенной функцией вещественной переменной ζ Он равен

$$I(\zeta) = A\zeta^2 - B\zeta + C, \quad (18\,32а)$$

где

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\Psi^*\Psi\mathrm{d}x = \langle(\Delta x)^2\rangle, \quad (18.32б)$$

$$B = -\int_{-\infty}^{\infty} x\left(\frac{\mathrm{d}\Psi^*}{\mathrm{d}x}\Psi + \Psi^*\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x = -\int_{-\infty}^{\infty} x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\Psi^*\Psi)\mathrm{d}x = -x\Psi^*\Psi\Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\Psi\mathrm{d}x = 1, \quad (18\,32в)$$

$$C = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\Psi^*}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = -\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x = \langle p^2\rangle/\hbar^2 = \langle(\Delta p)^2\rangle/\hbar^2 \quad (18\,32г)$$

** **Одновременно измеримы динамические переменные, которые представляются коммутирующими операторами**
Состояния, описываемые полностью определенной волновой функцией, называются чистыми состояниями Состояния, которым нельзя сопоставить никакой волновой функции, называются смешанными состояниями Смешанные состояния описываются набором волновых функций чистых состояний, входящих в смешанное состояние, и вероятностями, с которыми чистые состояния входят в смешанное состояние
Соотношение неопределенностей является математическим выражением наличия у частиц как корпускулярных, так и волновых свойств Поэтому оно является объективной закономерностью, отражающей объективные свойства микрочастиц, и не обусловливается теми или иными особенностями измерения соотвествующих величин в конкретном эксперименте

* Как вычисляются средние значения динамических переменных?
Напишите выражения для операторов координаты, импульса момента импульса потенциальной энергии
Что такое гамильтониан и оператор полной энергии частицы?
Что можно сказать об операторе функции динамических переменных?

Условие положительности величины $I(\zeta)$ на основании теоремы о корнях квадратного уравнения имеет вид

$$4AC \geqslant B^2 \qquad (18\,33)$$

Отсюда, заменив A, B, C их выражениями из (18 32б) - (18.32г) и извлекая из обеих частей неравенства корень квадратный, получим **соотношение неопределенностей**

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}\,\sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle} \geqslant \hbar/2, \qquad (18\,34)$$

которое показывает, что импульс и координата частицы не могут одновременно иметь определенные значения и минимально возможное произведение дисперсий координат и импульсов ограничивается постоянной Планка Величины $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}$ и $\sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle}$ не могут быть одновременно равными нулю Соотношение неопределенностей является математическим выражением наличия у частиц как корпускулярных, так и волновых свойств.

Соотношение неопределенностей между произвольными физическими величинами. Соотношение неопределенностей (18.34) может быть обобщено на произвольные физические величины. Пусть имеются две физические величины L и M, операторы которых $\hat{L}$ и $\hat{M}$ Методом, который был использован при получении соотношения неопределенностей (18 34), может быть получено также и соотношение неопределенностей для величин $\hat{L}$ и $\hat{M}$, если только известен коммутатор этих операторов·

$$[\hat{L}, \hat{M}] = \imath\hat{K} \qquad (18\,35)$$

где $\hat{K}$ – эрмитов оператор. Это соотношение имеет вид

$$\sqrt{\langle(\Delta L)^2\rangle}\,\sqrt{\langle(\Delta M)^2\rangle} \geqslant \frac{1}{2}|\langle K\rangle|, \qquad (18.36)$$

где $\langle(\Delta L)^2\rangle$ и $\langle(\Delta M)^2\rangle$ – средние квадратичные отклонения рассматриваемых физических величин·

$$\langle(\Delta L)^2\rangle = \langle(L - \langle L\rangle)^2\rangle,$$
$$\langle(\Delta M)^2\rangle = \langle(M - \langle M\rangle)^2\rangle, \qquad (18\,37)$$

а $|\langle K\rangle|$ модуль среднего значения $\hat{K}$ Введем обозначения

$$\Delta\hat{L} = \hat{L} - \langle L\rangle,\ \Delta\hat{M} = \hat{M} - \langle M\rangle \qquad (18\,38)$$

и аналогично (18 31) рассмотрим интеграл

$$I(\zeta) = \int|(\zeta\Delta\hat{L} - \imath\Delta\hat{M})\Psi|^2\,\mathrm{d}V, \qquad (18\,39)$$

который является положительно-определенной функцией ζ. Используя свойство самосопряженности операторов $\Delta\hat{L}$ и $\Delta\hat{M}$ и определение среднего, имеем

$$I(\zeta) = \int(\zeta\Delta\hat{L} - \imath\Delta\hat{M})\Psi(\zeta\Delta\hat{L}^* + \imath\Delta\hat{M}^*)\Psi^*\,\mathrm{d}V =$$
$$= \int\Psi^*(\zeta\Delta\hat{L} + \imath\Delta\hat{M})(\zeta\Delta\hat{L} - \imath\Delta\hat{M})\Psi\,\mathrm{d}V =$$
$$= \int\Psi^*\{\zeta^2(\Delta\hat{L})^2 - \imath\zeta[\Delta\hat{L}, \Delta\hat{M}] +$$
$$+ (\Delta\hat{M})^2\}\Psi\,\mathrm{d}V = \zeta^2\langle(\Delta\hat{L})^2\rangle -$$
$$- \imath\zeta\langle[\Delta\hat{L}\ \Delta\hat{M}]\rangle + \langle(\Delta\hat{M})^2\rangle \qquad (18\,40)$$

Принимая во внимание, что $[\Delta\hat{L}, \Delta\hat{M}] = [\hat{L}, \hat{M}] = \imath\hat{K}$, и пользуясь условием (18 33) неотрицательности (18 40), находим·

$$\sqrt{\langle(\Delta L)^2\rangle}\,\sqrt{\langle(\Delta M)^2\rangle} \geqslant \frac{1}{2}|\langle K\rangle|, \qquad (18\,41)$$

что и требовалось получить

Обычно для упрощения соотношение (18.41) записывают в виде

$$\Delta L\Delta M \geqslant \frac{1}{2}|\langle K\rangle| \qquad (18\,42)$$

При этом необходимо учесть, что ΔL и ΔM в (18.42) – корни квадратные из дисперсий.

Таким образом, соотношение неопределенностей, которое существует между физическими величинами, полностью определяется правилом

коммутации этих физических величин. Отсюда, в частности, следует, что если операторы двух физических величин коммутируют, то эти физические величины могут иметь одновременно определенные значения, так как произведение их дисперсий равно нулю [см (18 17)].

Рассмотрим некоторые применения общей формулы (18.42) к конкретным случаям. Прежде всего получим с ее помощью соотношение неопределенности для координаты и импульса, найденных в (18 34) непосредственным вычислением Соотношение коммутации для оператора импульса и координаты дается формулой (18.25). Сравнивая эту формулу с (18 35), видим, что надо принять

$$\hat{L} = \hat{p}_x,\ \hat{M} = \hat{x}\ \ i\hat{K} = \hbar/i. \tag{18 43}$$

Принимая во внимание, что $|\langle K\rangle| = \hbar$, можно общее соотношение (18.41) с учетом (18.43) записать в виде

$$\sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle}\ \sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle} \geqslant \frac{1}{2}\hbar, \tag{18 44}$$

что совпадает с (18.34). В соответствии с (18 42) это соотношение обычно записывают более просто:

$$\Delta p_x \Delta x \geqslant \frac{1}{2}\hbar \tag{18 45}$$

Соотношение неопределенности для проекции момента импульса на ось Z. В цилиндрической системе координат движение частицы вокруг оси Z характеризуется величиной азимутального угла φ и проекцией момента импульса частицы на ось Z. Оператор проекции момента импульса на ось Z дается формулой (18 12) Нетрудно с помощью формул преобразования координат найти вид этого оператора в цилиндрической системе координат

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{18 46}$$

Перестановочное соотношение для φ и $\hat{L}_z$ находится аналогично (18 25):

$$[\hat{L}_z,\ \varphi] = \frac{\hbar}{i} \tag{18 47}$$

Следовательно, в формуле (18.35) надо положить

$$\hat{L} = \hat{L}_z\ \ \hat{M} = \varphi,\ i\hat{K} = \hbar/i, \tag{18 48}$$

тогда [см (18 42)]

$$\Delta L_z \Delta\varphi \geqslant \frac{1}{2}\hbar \tag{18 49}$$

Этой формулой описывается связь неопределенности углового положения частицы с неопределенностью проекции ее углового момента на направление, перпендикулярное плоскости, в которой отсчитывается угол φ. Соотношение (18.49) означает, что если угол φ для частицы задан, то проекция момента импульса частицы на ось Z становится совершенно неопределенной И, наоборот, если движение частицы характеризуется проекцией ее момента импульса на ось Z то нельзя говорить ни о каком определенном положении частицы по азимутальному углу

Соотношение неопределенности для энергии. Коммутатор для оператора энергии частицы $\hat{E} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$ и времени t имеет вид

$$[\hat{E},\ t] = -\frac{\hbar}{i} \tag{18 50}$$

и, следовательно, соответствующее соотношение неопределенности

$$\Delta E \Delta t \geqslant \frac{1}{2}\hbar \tag{18 51}$$

Хотя по виду соотношение (18 51) аналогично соотношениям (18.49) и (18 45), его смысл совершенно иной Это обусловлено двумя обстоятельствами

1. Величиной, которая измеряется в эксперименте, является не полная энергия какого-то состояния, а разность энергий при переходе системы из одного состояния в другое.

2. Время непрерывно течет, поэтому нет той «средней точки», относительно которой можно было бы рассматривать Δt как разброс каких-то моментов времени

Нетрудно видеть, что эти два обстоятельства связаны друг с другом Вследствие этого интерпретировать (18.51) аналогично интерпретации формул (18 49) и (18.45) невозможно Ясно, что из-за отсутствия «неподвижной средней точки» Δt в (18.51) может иметь только смысл продолжительности. С другой стороны, переходя от разброса энергии ΔE к разбросу разности энергии двух состояний $\Delta(E - E')$, надо удвоить правую часть неравенства, поскольку знаки изменения ΔE и $\Delta E'$ могут быть произвольными Поэтому [см. (18.51)]

$$\Delta(E - E')\Delta t \geqslant \hbar \qquad (18\ 52)$$

В этом соотношении под Δt следует понимать отрезок времени, в течение которого реализуется переход системы из состояния с энергией E в состояние с энергией E'. Заметим, что это не есть продолжительность самого перехода из одного состояния в другое, а продолжительность того отрезка времени, на котором это событие происходит. Под $\Delta(E - E')$ понимается разброс выделяющейся при переходе энергии Проще всего это иллюстрируется на примере излучения атомов При переходе электрона в атоме из одного состояния в другое излучается квант света Однако известно, что спектральные линии излучения имеют определенную естественную ширину. Это означает, что излученные кванты не имеют строго определенных энергий, что соответствует разбросу в значениях разности энергий при переходе атома из одного квантового состояния в другое. Этот разброс в формуле (18.52) представляется величиной $\Delta(E - E')$ Таким образом, по естественной ширине линий излучения можно определить $\Delta(E - E')$, а затем с помощью формулы (18 52) вычислить время жизни атома в возбужденном состоянии относительно этого перехода:

$$\Delta t = \tau \approx \hbar/\Delta(E - E') \qquad (18\ 53)$$

Отсюда можно определить вероятность того, что система в единицу времени перейдет из одного состояния в другое. Эта вероятность равна обратному значению времени жизни системы относительно рассматриваемого перехода:

$$\mathscr{P} = 1/\tau \approx \Delta(E - E')/\hbar \qquad (18\ 54)$$

Соотношение неопределенности для энергии особенно ясно показывает, что существование соотношений неопределенности для величин в квантовой механике обусловливается не какими-то особенностями измерения, а внутренними особенностями самих квантовых систем.

Интерпретация соотношения неопределенностей. Соотношение неопределенностей – это математическое выражение наличия у частиц как корпускулярных, так и волновых свойств. Поэтому оно является объективной закономерностью, отражающей объективные свойства частиц, и

не обусловливается теми или иными особенностями измерения соответствующих величин в конкретном эксперименте.

В процессе своего исторического развития человечество выработало понятия о закономерностях движения корпускул и о закономерностях волнового движения. Эти понятия были выработаны для макроскопических явлений Они используются и при описании микроскопических явлений Но они не адекватны реальным свойствам микрочастиц, которые не ведут себя ни как корпускулы, ни как волны Соотношение неопределенности и отражает ту степень погрешности, которая допускается, когда эта сложная сущность частиц игнорируется, и поведение частиц описывается с помощью понятий и величин, свойственных чисто корпускулярной или волновой картине. Для понимания явлений микромира мы не обладаем другими понятиями, кроме понятий, свойственных чисто корпускулярной и чисто волновой картине Поэтому весь анализ явлений микромира мы вынуждены вести в рамках этих понятий, которые неадекватно, односторонне и неполно отражают свойства объектов микромира. Если эти понятия абсолютизировать и не учитывать их односторонность и неполноту, то при анализе явлений микромира возникают многочисленные противоречия Их наличие и служит объективным доказательством недостаточности понятий макроскопического опыта для теории движения микрочастиц Эти противоречия устраняются, если учесть соотношение неопределенностей Значит, понятия макроскопического опыта можно применять к анализу явлений микромира лишь учитывая соотношение неопределенностей При познании закономерностей микромира оно такой же важный элемент, как и сами понятия, которыми при этом пользуются

Рассмотрим в качестве примера, иллюстрирующего важность соотношения неопределенностей для анализа явлений микромира, движение электрона в основном состоянии атома водорода В теории Бора точечный электрон движется по орбитам, которые квантованы. Однако его движение по квантованной орбите ничем не отличается от механического перемещения частицы вдоль траектории в классической механике В рамках квантовой механики нельзя говорить о движении электрона по траектории, но можно говорить о вероятности местонахождения электрона в той или иной области пространства Это обстоятельство также связано с принципом неопределенности: если электрон зафиксирован в какой-то точке пространства в какой-то момент времени, то его импульс, а следовательно, и скорость становятся полностью неопределенными и понятие траектории теряет смысл. Распределение вероятностей координат электрона в атоме водорода рассмотрено в § 30. Здесь достаточно заметить, что имеются вероятности пребывания электрона достаточно далеко от ядра и достаточно близко Наиболее вероятным расстоянием в основном состоянии является расстояние до первой боровской орбиты в теории Бора. Это заключение в принципе может быть подтверждено экспериментально В настоящее время проведено достаточно много измерений распределения плотности электронного облака в атомах и эти измерения находятся в хорошем согласии с предсказаниями квантовой механики

Как показывает опыт, у всех атомов водорода в основном состоянии

энергия ионизации одна и та же. Это означает, что полная энергия электрона в основном состоянии постоянна Полная энергия слагается из двух частей: положительной кинетической энергии и отрицательной потенциальной энергии Полная энергия электрона в основном состоянии атома водорода равна примерно $-13{,}6$ эВ Предположим, что мы не принимаем во внимание соотношения неопределенности и хотим понять распределение вероятностей электрона в рамках корпускулярной картины Тогда мы сразу же приходим к противоречию. В самом деле, рассмотрим достаточно далекую от ядра точку, в которой электрон с определенной вероятностью может находиться Потенциальная энергия, которую имеет электрон в этой точке, известна $[E_{\text{п}} = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)]$. При достаточно большом расстоянии она может быть больше $-13{,}6$ эВ, например равна $-12{,}5$ эВ Тогда, для того чтобы полная энергия была равна $-13{,}6$ эВ, как это дается экспериментом, необходимо считать кинетическую энергию электрона в этой точке отрицательной, что бессмысленно. Таким образом, неосмотрительное применение корпускулярных понятий к анализу экспериментальных фактов сразу же привело к противоречию Однако рассуждение, приведшее к противоречию, недопустимо из-за наличия соотношения неопределенности, поскольку понятие о положении электрона непригодно для описания движения электрона в атоме. Математически это выражается в том, что, зафиксировав координату электрона, мы неправомочны в дальнейших рассуждениях говорить об импульсе, а следовательно, и о кинетической энергии как об определенной величине.

Поэтому нельзя считать, что электрон в атоме одновременно имеет некоторые импульс и координаты. Следует заметить, что речь идет именно о том, что электрон не имеет определенных значений импульса и координаты, а не о том, что их нельзя одновременно измерить Принцип неопределенности позволяет оценить, с какой точностью можно приближенно описать движение электрона в рамках картины движения точечной частицы по какой-то траектории с определенной скоростью, т. е не о том, с какой точностью справедливы квантовые понятия, а о том, с какой точностью справедливы классические понятия Нетрудно видеть, что в случае атома представление о движении электрона по некоторой траектории вообще ни в каком приближении невозможно Это связано с тем, что если в качестве неопределенности импульса взять его максимально возможное значение, то для неопределенности координат получаются значения, имеющие порядок размеров атома В других случаях с достаточной точностью можно говорить о движении электрона по траектории Например, если заряженная частица пролетает в среде с перенасыщенным паром, то она оставляет за собой след В этом случае приемлемо представление о движении частицы вдоль следа в пределах некоторой области, поперечные размеры которой вычисляются по соотношению неопределенности

Пример 18.1. Волновая функция электрона в атоме водорода в состоянии с наименьшей энергией

$$\Psi(\mathbf{r}) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0},$$

где $a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2/(me^2) = 0{,}529 \times 10^{-10}$ м – радиус первой боровской орбиты Собственная функция опера-

тора импульса

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\,\mathbf{r}/\hbar}$$

Найти вероятность того, что импульс электрона в атоме водорода заключен по модулю между p и $p + dp$.

Находим волновую функцию электрона в атоме водорода в p-представлении:

$$C(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\,\mathbf{r}/\hbar} dV =$$
$$= (2\pi\hbar)^{-3/2} (\pi a_0^3)^{-1/2} \int e^{-r/a_0 - i\mathbf{p}\,\mathbf{r}/\hbar} dV$$

Вычисление интеграла удобно вести в сферических координатах с полярной осью, направленной вдоль $\mathbf{p}$:

$$\int \exp(-r/a_0 - i\mathbf{p}\,\mathbf{r}/\hbar) dV = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 dr \times$$
$$\times \int_{-1}^{+1} \exp(-r/a_0 - ipr\cos\theta/\hbar) d\cos\theta =$$
$$= [2\pi\hbar/(ip)] \int_0^{\infty} \{\exp[(-1/a_0 + ip/\hbar)r] -$$
$$- \exp[(-1/a_0 - ip/\hbar)r]\} r dr =$$
$$= 8\pi a_0^3 \hbar^4/(\hbar^2 + a_0^2 p^2)^2$$

Следовательно, плотность вероятности, что импульс электрона равен $\mathbf{p}$, дается выражением

$$|C(\mathbf{p})|^2 = 8a_0^3\hbar^5/[\pi^2(\hbar^2 + a_0^2 p^2)^4]$$

Интегрируя его по всем направлениям импульса $\mathbf{p}$, т е умножая на элемент объема в пространстве импульсов $4\pi p^2 dp$, находим вероятность того, что импульс электрона заключен по модулю между p и $p + dp$

$$\mathscr{P}(p)dp = \frac{32a_0^3\hbar^5 p^2}{\pi(\hbar^2 + a_0^2 p^2)^4} dp$$

Пример 18.2. Пользуясь соотношением неопределенности Гейзенберга, оценить минимальную энергию электрона в атоме водорода

По соотношению неопределенности импульс электрона $p \approx \hbar/a$ и его кинетическая энергия $E_к = p^2/(2m) = \hbar^2/(2ma^2)$, где a – линейный размер атома (по порядку величины), m – масса электрона. Потенциальная и полная энергии электрона равны соответственно $E_п = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 a)$, $E = E_к + E_п = \hbar^2/(2ma^2) - e^2/(4\pi\varepsilon_0 a)$. Полная энергия $E = E(a)$ при малых a положительна $[E(a \to 0) \to \infty]$, а при больших a – отрицательна и стремится при этом к нулю $[E(a \to \infty) \to -0]$. Поэтому она имеет минимум при значении a_0, определяемом из условия $\partial E(a)/\partial a = 0$: $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2)$. При $a = a_0$ движение электрона в атоме водорода устойчиво, а полная энергия равна $E(a_0) = -me^4/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$, что в данном случае совпадает с точным значением минимальной энергии по теории Бора (14.19) и с соответствующим результатом квантовой теории атома водорода (30.24). Значение a_0 совпадает с радиусом Бора (14 18) атома водорода Такое точное совпадение результатов является случайным и не содержит в себе какого-либо более глубокого смысла, поскольку в исходных предпосылках речь шла лишь о порядках величин.

19. Изменение динамических переменных во времени

Описывается переход от представления квантовой динамики посредством изменяющейся во времени волновой функции к представлению с помощью зависящих от времени операторов динамических переменных

Дифференцирование операторов по времени, скобки Пуассона. С течением времени средние значения динамических переменных, вообще говоря, изменяются Дифференцируя обе части равенства

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, dV \qquad (19\,1)$$

по времени, получаем

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi \mathrm{d}V + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{A}\Psi \mathrm{d}V + \int \Psi^* \hat{A}\frac{\partial \Psi}{\partial t}\mathrm{d}V \qquad (19.2)$$

Принимая во внимание, что

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H}^*\Psi^* = \hat{H}\Psi^*, \qquad (19\,3)$$

перепишем (19.2) в виде

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi \mathrm{d}V + \frac{\imath}{\hbar}\int (\hat{H}\Psi^*)(\hat{A}\Psi)\mathrm{d}V - \frac{\imath}{\hbar}\int \Psi^* \hat{A}\hat{H}\Psi \mathrm{d}V \qquad (19\,4)$$

Пользуясь эрмитовостью оператора $\hat{H}$, второй интеграл в правой части равенства можно преобразовать:

$$\int (\hat{H}\Psi^*)\hat{A}\Psi \mathrm{d}V = \int (A\Psi)\hat{H}\Psi^* \mathrm{d}V = \int \Psi^* \hat{H}\hat{A}\Psi \mathrm{d}V \qquad (19\,5)$$

Окончательно

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \int \Psi^* \left\{\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{\imath}{\hbar}(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\right\}\Psi \mathrm{d}V \qquad (19\,6)$$

Таким образом, производная от среднего значения динамической переменной представлена как среднее значение от некоторого оператора Естественно этот последний оператор принять за определение производной от оператора динамической переменной. Обозначая производную от оператора $\hat{A}$ символом $\mathrm{d}\hat{A}/\mathrm{d}t$, на основании (19 6) можно написать

$$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{A}], \qquad (19\,7)$$

где коммутатор

$$[\hat{H}, \hat{A}] = \frac{\imath}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}]_- = \frac{\imath}{\hbar}(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) \qquad (19\,8)$$

называется, по аналогии с классической механикой, *квантовыми скобками Пуассона.* Эта аналогия проистекает из следующих обстоятельств В классической механике полная производная по времени динамической переменной A, являющейся функцией координат, импульсов и времени, дается формулой

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_\iota \left(\frac{\partial A}{\partial x_\iota}\frac{\mathrm{d}x_\iota}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial A}{\partial p_\iota}\frac{\mathrm{d}p_\iota}{\mathrm{d}t}\right) \qquad (19\,9)$$

Воспользовавшись *уравнениями Гамильтона*

$$\frac{\mathrm{d}x_\iota}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_\iota}, \quad \frac{\mathrm{d}p_\iota}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial x_\iota}, \qquad (19\,10)$$

где H – функция Гамильтона (18 8), получаем равенство

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_\iota \left(\frac{\partial H}{\partial p_\iota}\frac{\partial A}{\partial x_\iota} - \frac{\partial A}{\partial p_\iota}\frac{\partial H}{\partial x_\iota}\right) = \frac{\partial A}{\partial t} + [H, A], \qquad (19\,11)$$

в котором величина

$$[H, A] = \sum_\iota \left(\frac{\partial H}{\partial p_\iota}\frac{\partial A}{\partial x_\iota} - \frac{\partial A}{\partial p_\iota}\frac{\partial H}{\partial x_\iota}\right) \qquad (19.12)$$

называется *скобками Пуассона* Аналогия между (19.7) и (19 11) позволила назвать оператор (19.8) *квантовыми скобками Пуассона.* Если оператор $\hat{A}$ или величина A явно от времени не зависят, то формулы (19 7) и (19.11) принимают вид

$$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t} = \left[\hat{H}, \hat{A}\right], \qquad (19\,13)$$

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \left[H, A\right] \qquad (19\,14)$$

Квантовые уравнения Гамильтона. Аналогия между квантовыми и классическими формулами идет еще дальше Классическое уравнение (19 14) определяет изменение произвольной

динамической величины со временем и является уравнением для этой динамической переменной. В частности, она содержит в себе уравнения движения Взяв в качестве A в этом уравнении величину x, находим

$$\frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial x}{\partial x} - \frac{\partial x}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (19\,15)$$

Аналогично выбрав в качестве $\hat{A}$ величину p, получим

$$\frac{dp}{dt} = [H, p] = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \quad (19\,16)$$

Таким образом, уравнение (19.14) содержит в себе *уравнения движения в форме Гамильтона*

Уравнение (19.13) является квантовым уравнением для оператора $\hat{A}$, которым изображается некоторая динамическая переменная, т е. это уравнение определяет закон изменения соответствующей динамической переменной. Взяв в качестве динамических переменных оператор координаты и импульса частицы, получим следующие квантовые уравнения движения в форме Гамильтона·

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, \hat{x}] \quad \frac{d\hat{p}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_x] \quad (19\,17)$$

В правых частях этих уравнений стоят квантовые скобки Пуассона, определяемые равенством (19.8)

Интегралы движения. Пусть оператор $\hat{A}$ некоторой динамической переменной не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом Тогда на основании (19.7) имеем

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = 0 \quad (19\,18)$$

В этом случае $\langle A \rangle$ с течением времени не изменяется, так как из (19 18) следует, что

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = 0, \quad (19\,19)$$

т е. среднее значение этой переменной постоянно Постоянной остается также и вероятность найти при измерении динамической переменной $\hat{A}$ то или иное числовое значение A_n. Чтобы это показать, заметим, что вероятность

$$\mathscr{P}_n = |a_n|^2 = |\int u_n^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t)\,dV|^2, \quad (19\,20)$$

где u_n собственная функция оператора $\hat{A}$, принадлежащая собственному значению A_n, Ψ – волновая функция стационарного состояния, в котором производится измерение $\hat{A}$. Независимость $\mathscr{P}_n$ от времени становится очевидной, если в явном виде выписать аргументы

$$a_n = \int u_n^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)\,dV = e^{-iEt/\hbar}\int \Psi(\mathbf{r})u_n^*(\mathbf{r})dV, \quad (19\,21)$$

где $\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-iEt/\hbar)\Psi(\mathbf{r})$. Ясно, что $|a_n|^2$ не зависит от времени, что и требовалось доказать.

Теоремы Эренфеста. Вычислим квантовые скобки Пуассона $[\hat{H}, \hat{x}]$, $[\hat{H}, \hat{p}_x]$. Так как оператор координаты $\hat{x}$ коммутирует с оператором потенциальной энергии $E_п(\mathbf{r})$, входящей в оператор Гамильтона, и, кроме того, он коммутирует со всеми составляющими оператора импульса, за исключением составляющей $\hat{p}_x$, то

$$[\hat{H}, \hat{x}] = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H}) = \frac{i}{2m\hbar}(\hat{p}_x^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x^2) \quad (19\,22)$$

Но $\hat{p}_x^2\hat{x} = \hat{p}_x(\hat{p}_x\hat{x}) = \hat{p}_x(x\hat{p}_x + \hbar/i) = (\hat{p}_x\hat{x})\hat{p}_x + (\hbar/i)\hat{p}_x = (\hat{x}\hat{p}_x + \hbar/i)\hat{p}_x + (\hbar/i)\hat{p}_x = \hat{x}\hat{p}_x^2 + (2\hbar/i)\hat{p}_x$ Следовательно, $[\hat{H}, \hat{x}] = \hat{p}_x/m$. Учитывая (19 7), находим

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, \hat{x}] = \frac{\hat{p}_x}{m} \quad (19.23)$$

Аналогичные равенства получаются и для других составляющих оператора координаты и импульса

Производную от оператора координаты естественно отождествить с оператором скорости. Равенство (19.23) показывает, что в квантовой механике между оператором скорости и оператором импульса существует такое же соотношение, какое в классической механике между скоростью и импульсом

Вычислим теперь квантовую скобку Пуассона $[\hat{H}, \hat{p}_x]$. Так как оператор $\hat{p}_x$ коммутирует с оператором кинетической энергии, то

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = \frac{i}{\hbar}(\hat{E}_\text{п}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{E}_\text{п}) = -\frac{\partial}{\partial x}\hat{E}_\text{п} \quad (19\,24)$$

Аналогичные равенства получаются и для других составляющих импульса. Но оператор $-\partial\hat{E}_\text{п}/\partial x$ является оператором проекции силы на ось x·

$$-\frac{\partial}{\partial x}\hat{E}_\text{п} = \hat{F}_x \quad (19\,25)$$

Поэтому второе уравнение Гамильтона (19.17) можно записать в виде

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \hat{F}_x, \quad (19\,26)$$

т е. оператор производной от импульса равен оператору силы. На основании формулы (19.6) с учетом (19 23) и (19.24) получаем

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{r}\rangle = \frac{1}{m}\langle\hat{p}_x\rangle, \quad (19\,27)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_x\rangle = -\langle\frac{\partial\hat{E}_\text{п}}{\partial x}\rangle = \langle\hat{F}_x\rangle, \quad (19.28)$$

или в развернутом виде

$$\frac{d}{dt}\int\Psi^*\hat{r}\Psi e V = \frac{1}{m}\int\Psi^*\hat{p}_x\Psi dV, \quad (19\,29)$$

$$\frac{d}{dt}\int\Psi^*\hat{p}_x\Psi dV = -\int\Psi^*\frac{\partial\hat{E}_\text{п}}{\partial x}\Psi dV \quad (19\,30)$$

Таким образом, производная по времени от средней координаты $\langle x\rangle$ равна среднему импульсу, деленному на массу частицы, а производная от среднего импульса $\langle\hat{p}_x\rangle$ равна средней силе $\langle -\partial E_\text{п}/\partial x\rangle$. Следовательно, в квантовой механике средние значения координат и импульсов частицы, а также силы, действующие на нее, связаны между собой уравнениями, аналогичными соответствующим уравнениям классической механики, т е при движении частицы средние значения этих величин в квантовой механике изменяются так, как изменяются значения этих величин в классической механике.

Эти утверждения, записанные в виде уравнений (19.29), (19.30), называются *теоремами Эренфеста*

Если обе части уравнения (19 29) продифференцировать по времени, а производную по времени от $\langle\hat{p}_x\rangle$ в правой части результирующего уравнения исключить с помощью (19 30), то получается квантовый аналог

** **Квантовая динамика может быть представлена либо посредстом не зависящих от времени операторов динамических переменных и зависящей от времени волновой функции, либо посредством зависящих от времени операторов динамических переменных и не зависящей от времени волновой функции Возможны также представления, при которых зависимость от времени распределена определенным способом между операторами и волновой функцией**
В квантовой механике средние значэния координаты и импульса частицы, а также силы, действующей на нее, связаны между собой уравнениями, анапогичными соответствующим уравнениям классической механики

* Запишите квантовые уравнения Гамильтона для операторов координат и импульсов
В чем состоит аналогия между классическими и квантовыми уравнениями Гамильтона?

уравнения движения Ньютона:

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{x}\rangle = \langle -\frac{\partial \hat{E}_п}{\partial x}\rangle = \langle \hat{F}_x\rangle \qquad (19.31)$$

Это уравнение показывает, что средняя координата частицы и средняя сила в квантовой механике находятся в таком же соотношении, в каком координата частицы и сила находятся в классической механике, т. е. связаны уравнением движения Ньютона

Пример 19.1. Гамильтониан заряженной частицы, движущейся в магнитном поле,

$$\hat{H} = [1/(2m)]\,(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})^2,$$

где $\hat{\mathbf{A}}$ - оператор вектор-потенциала магнитного поля, являющийся функцией координат. Найти оператор скорости частицы $\hat{\mathbf{v}}$ в магнитном поле и правила коммутации различных компонент оператора скорости между собой

По определению оператора скорости как производной от оператора радиуса-вектора частицы, пользуясь правилами дифференцирования операторов, находим

$$\hat{\mathbf{v}} = d\hat{\mathbf{r}}/dt = (\imath/\hbar)(\hat{H}\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{H}) = (1/m)(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}),$$

$$\hat{p}_y\hat{A}_x - \hat{A}_x\hat{p}_y = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial y}\hat{A}_x$$

и два других аналогичных соотношения, получающихся в результате циклической перестановки индексов. Учитывая, что $\hat{B} = \mathrm{rot}\,\hat{A}$, находим:

$$\hat{v}_x\hat{v}_y - \hat{v}_y\hat{v}_x = \frac{\imath q\hbar}{m^2}\hat{B}_z,$$

$$\hat{v}_y\hat{v}_z - \hat{v}_z\hat{v}_y = \frac{\imath q\hbar}{m^2}\hat{B}_x,$$

$$\hat{v}_z\hat{v}_x - \hat{v}_x\hat{v}_z = \frac{\imath q\hbar}{m^2}\hat{B}_y.$$

Задачи

4.1. Найти коммутатор операторов $\hat{x}(\mathrm{d}/\mathrm{d}x)$ и $\hat{x}$

4.2. Предполагая, что $\hat{A}$ и $\hat{B}$ некоммутирующие эрмитовы операторы, указать, какие из операторов а) $\hat{A}\hat{B}$ б) $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, в) $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$, г) $\hat{A}\hat{B}\hat{A}$ д) $\hat{A}^n$ (n целое положительное число) эрмитовы

4.3. Вычислить коммутатор $[\hat{p}^n\ \hat{x}]$

4.4. Найти распределение импульсов частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме (см рис 55), волновая функция которой в x-представлении задана формулой (26 9)

4.5. Для частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме, рассмотренной в задаче 4 4, найти $\langle p\rangle$, $\langle(\Delta p)^2\rangle$, $\langle(\Delta x)^2\rangle$

4.6. Определить волновую функцию волнового пакета

$$\Psi(x) = A\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\alpha(k-k_0)^2]\exp(\imath kx)\,dk,$$

где A - нормировочная постоянная, α и k_0 - вещественные числа ($\alpha > 0$) Найти $\langle(\Delta x)^2\rangle$ и $\langle(\Delta p)^2\rangle$ для этого волнового пакета

Ответы

4.1. $\hat{x}$ **4.2.** в, г, д **4.3.** $-\imath\hbar n p^{n-1}$ **4.4.** $[a/(4\pi\hbar)]\,|f(u_-) + (-1)^{n+1}f(u_+)|^2$, где $f(u) = \sin u/u$, $u_+ = (\pi\hbar n \pm ap)/(2\hbar)$ **4.5.** 0, $n^2\pi^2\hbar^2/a^2$; $(a^2/12)[1 - 6/(\pi^2n^2)]$ **4.6.** $\Psi(x) = (2\pi\alpha)^{-1/4}\exp[\imath k_0x - x^2/(4\alpha)]$; $\langle(\Delta x)^2\rangle = \alpha$, $\tilde{\Psi}(p) = [2\alpha/(\pi\hbar^2)]^{1/4}\exp[-\alpha(p - p_0)^2/\hbar^2]$, $\langle(\Delta p)^2\rangle = \hbar/(4\alpha)$

20
Что такое представление?

21
Линейные конечномерные векторные пространства

22
Линейные бесконечномерные векторные пространства

23
Постулаты квантовой механики

24
Различные представления квантовой динамики

5

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В абстрактной формулировке квантовой механики наиболее четко и ясно выявляется ее принципиально отличный от классической механики подход к описанию движения частиц

20. Что такое представление?

На примерах представления функций в виде рядов и интегралов разъясняется смысл понятия «представление»

Различные представления функций. Функция u может быть с помощью формулы (17.21) разложена по полной системе собственных функций некоторого оператора $\hat{A}$. Совокупность коэффициентов разложения a_n полностью определяет функцию u. Поэтому вместо u можно пользоваться совокупностью коэффициентов a_n, которая описывает функцию u, но в другом представлении, в данном случае в том, где оператор $\hat{A}$ диагонален, или в A-представлении. Смысл выражения «оператор диагонален» будет сейчас пояснен.

Матричные элементы операторов. Не только функции, но и операторы можно задавать в различных представлениях Пусть имеется некоторый оператор $\hat{B}$

$$u = \hat{B}v. \tag{20.1}$$

Зададим функции u и v в A-представлении, т. е. в виде коэффициентов разложения по полной системе собственных функций u_n оператора $\hat{A}$

$$u = \Sigma a_n u_n, \tag{20.2}$$

$$v = \Sigma b_n u_n. \tag{20.3}$$

Подставив эти выражения в (20 1), умножив полученное равенство на u_k^* и проинтегрировав, получим

$$a_k = \Sigma B_{kn} b_n, \tag{20 4}$$

где

$$B_{kn} = \int u_k^* \hat{B} u_n \mathrm{d}V. \tag{20 5}$$

Из (20 4) следует, что совокупность чисел B_{kn}, которую можно записать в виде матрицы, связывает волновые функции u и v в A-представлении Сами числа B_{kn} называются матричными элементами оператора $\hat{B}$.

Если вычисляются матричные элементы оператора $\hat{A}$ в A-представлении, т е в качестве собственных функций выбираются собственные фукнкции оператора $\hat{A}$, то

$$A_{kn} = \int u_k^* \hat{A} u_n \mathrm{d}V = \lambda_n \int u_k^* u_n \mathrm{d}V = \\ = \lambda_n \delta_{kn} \quad (\hat{A}u_n = \lambda_n u_n). \tag{20 6}$$

Отличными от нуля являются лишь матричные элементы с $k = n$, являющиеся диагональными элементами матрицы (A_{kn}) Это означает, что матрица оператора в его собственном представлении диагональна Теперь ясен смысл выражения «в том представлении, где оператор $\hat{A}$ диагонален».

Координатное представление. Стационарное состояние квантового объекта (электрона и т. д) во всем предшествующем изложении описывалось волновой функцией $\Psi = \Psi(x, y, z)$, которую удобно обозначать $\Psi(x)$, понимая под x всю совокупность пространственных переменных. Эту функцию можно представить в виде разложения по некоторой ортонормированной полной системе собственных функций u_n в виде

$$\Psi(x) = \Sigma a_n u_n(x), \tag{20.7}$$

где

$$a_n = \int u_n^*(x) \Psi(x) \mathrm{d}x \tag{20.8}$$

– числа Совокупность всех $\{a_n\}$ определяется волновой функцией Ψ, если известно Ψ, и полностью определяет Ψ, если известна эта совокупность Функции u_n являются собственными функциями некоторого линейного оператора $\hat{A}$ и удовлетворяют уравнениям

$$\hat{A}u_n = A_n u_n, \tag{20.9}$$

где A_n – собственные значения оператора $\hat{A}$ Поэтому совокупность $\{a_n\}$ – волновая функция стационарного состояния Ψ в том представлении, в

котором оператор $\hat{A}$ диагонален, или в A-представлении.

Взяв в качестве оператора $\hat{A}$ гамильтониан $\hat{H}$, получим собственные функции Ψ_n уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \qquad (20.10)$$

где E_n – собственные значения энергии. Разложение волновой функции Ψ по собственным функциям Ψ_n имеет вид

$$\Psi = \sum_n b_n\Psi_n, \qquad (20.11)$$

$$b_n = \int \Psi_n^* \Psi \mathrm{d}x, \qquad (20.12)$$

Совокупность $\{b_n\}$ описывает функцию Ψ в E-представлении, или в энергетическом представлении, или в представлении, в котором гамильтониан $\hat{H}$ диагонален. Энергетическое представление часто используется в квантовой механике при рассмотрении различных вопросов Широко используется также импульсное представление, или p-представление, в котором в качестве собственных функций u_n используются собственные функции оператора импульса (18 7).

Операторы в этих представлениях описываются матрицами вида (20 5). Об этих матрицах говорят как об операторах в соответствующем представлении (E-представлении, p-представлении и т д.). Отсюда ясно, что все изложенное выше о квантовой механике с помощью волновой функции $\Psi(x)$, операторов координаты $\hat{x} = x$, операторов импульса $\hat{p}_x = (\hbar/i)\partial/\partial x$ и т д может быть сформулировано без использования координат Другими словами, волновая функция $\Psi(x)$, оператор координаты $\hat{x} = x$, оператор импульса $\hat{p}_x = (\hbar/i)\partial/\partial x$ и т д. сами являются представлением более абстрактных величин, лежащих в основе квантовой механики Это конкретное представление называется координатным или x-представлением. Для решения многих задач оно наиболее целесообразно и просто. Однако для решения других задач предпочтительнее пользоваться каким-либо другим представлением, например импульсным, или p-представлением Примеры такого рода будут встречаться и в этой книге. Важно отметить, что задача при этом может быть сформулирована и решена непосредственно, например в p-представлении, минуя координатное представление Выбор того или иного представления диктуется особенностями задачи. Исследование общих вопросов теории обычно проводят без конкретного представления, т е. в абстрактном представлении квантовой механики.

В § 16–19 основные положения квантовой механики были сформулированы в x-представлении. Переход к изложению квантовой механики в абстрактном представлении аналогичен, например, переходу в классической механике или электродинамике от координатного изложения теории к бескоординатному. Для этого используется понятие вектора и все операции выражаются в виде операций непосредственно с векторами. Надобность в координатной системе при этом отпадает.

Основным понятием квантовой механики, с помощью которого описывается состояние, является вектор, называемый *вектором состояния.* Однако в отличие от классической механики вектор состояния даже для одной частицы является бесконечномерным. Совокупность всех таких векторов составляет пространство, в котором оперирует квантовая механика Для удовлетворения принципа суперпозиции состояний квантовой механики это пространство должно

быть линейным. Обобщение свойств трехмерных векторов на многомерные векторы конечного числа измерений проводится без всяких осложнений. Переход к бесконечномерным векторам требует некоторых уточнений. Поэтому сначала будет изложена теория конечномерных векторных пространств (см § 21), а затем (см § 22) даны уточнения теории для перехода к бесконечномерным векторным пространствам.

21. Линейные конечномерные векторные пространства

Излагаются основные понятия и результаты теории конечномерных векторных пространств

Линейное векторное пространство. *Линейным векторным пространством* называется совокупность векторов $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \ldots\}$, для которых определены:

1) *операция сложения*, удовлетворяющая требованиям:

а) сумма любых двух векторов принадлежит тому же пространству;

б) коммутативности

$$\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j = \mathbf{v}_j + \mathbf{v}_i, \qquad (21\ 1а)$$

в) ассоциативности

$$\mathbf{v}_i + (\mathbf{v}_j + \mathbf{v}_k) = (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) + \mathbf{v}_k, \qquad (21\ 1б)$$

г) существования нулевого элемента $\mathbf{0}$, для которого при любом $\mathbf{v}_i$ справедливо равенство

$$\mathbf{v}_i + \mathbf{0} = \mathbf{v}_i, \qquad (21\ 1в)$$

д) существования для каждого элемента $\mathbf{v}_i$ такого единственного элемента $(-\mathbf{v}_i)$, что

$$\mathbf{v}_i + (-\mathbf{v}_i) = \mathbf{0}, \qquad (21\ 1г)$$

2) *операция умножения векторов на скаляры* $\{\alpha, \beta, \ldots\}$, удовлетворяющая требованиям:

а) замкнутости (т. е. произведение любого вектора на скаляр принадлежит тому же пространству),

б) распределительности умножения

$$(\alpha + \beta)\mathbf{v}_i = \alpha\mathbf{v}_i + \beta\mathbf{v}_i, \qquad (21\ 2а)$$

$$\alpha(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) = \alpha\mathbf{v}_i + \alpha\mathbf{v}_j, \qquad (21\ 2б)$$

в) сочетательности умножения

$$\alpha(\beta\mathbf{v}_i) = (\alpha\beta)\mathbf{v}_i \qquad (21\ 2в)$$

Совокупность чисел $\{\alpha, \beta, \ldots\}$ называется *полем*, на котором определено рассматриваемое векторное пространство. Если скаляры – вещественные числа, то векторное пространство вещественно, а если комплексные комплексное.

Все эти определения являются прямым обобщением правил оперирования с трехмерными векторами обычного пространства.

Линейно независимые векторы. Совокупность векторов $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_n\}$ называется *линейно независимой*, если между ними не существует линейного соотношения вида

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{v}_i = 0, \qquad (21\ 3)$$

за исключением тривиального случая, когда все $\alpha_i = 0$.

Если между векторами возможно равенство (21.3), то любой из векторов $\mathbf{v}_j$ при $\alpha_j \neq 0$ может быть выражен через остальные

Разномерность линейного пространства и его базис. Пространство имеет размерность n, если в нем не существует больше чем n линейно независимых векторов. Если в n-мерном пространстве имеются некоторые n линейно независимых векторов $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_n$, то любой другой вектор $\mathbf{v}$ может быть выражен через эти линейно независимые векторы, потому что совокупность векторов $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_n\}$, по определению, линейно за-

висима, т. е. выполняется равенство

$$\alpha \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{v}_i = 0, \qquad (21\,4)$$

из которого следует, что

$$\mathbf{v} = -\sum_{i=1}^{n} (\alpha_i/\alpha)\,\mathbf{v}_i \qquad (21\,5)$$

Нетрудно доказать, что коэффициенты разложения $\mathbf{v}$ по векторам $\mathbf{v}_i$ в (21 5) единственны В самом деле, если имеется другое представление

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{n} \beta_i \mathbf{v}_i, \qquad (21\,6)$$

то, вычитая (21.6) почленно из (21.5), получаем

$$0 = \sum_{i=1}^{n} (-\alpha_i/\alpha - \beta_i)\,\mathbf{v}_i. \qquad (21.7)$$

Отсюда ввиду линейной независимости $\mathbf{v}_i$ следует, что

$$-\alpha_i/\alpha - \beta_i = 0, \qquad (21\,8)$$

т. е. $\beta_i = -\alpha_i/\alpha$ Единственность представления (21 5) доказана

Совокупность векторов $\mathbf{v}_i$ называется *базисом пространства*, а коэффициенты β_i – *проекциями вектора* $\mathbf{v}$ в этом базисе.

Скалярное произведение векторов. Скалярное произведение векторов $\mathbf{v}_i$ и $\mathbf{v}_j$, обозначаемое $\langle v_i | v_j \rangle$, является числом, удовлетворяющим следующим требованиям:

1) $\langle v_i | v_i \rangle \geqslant 0$ (0 только при $\mathbf{v}_i = 0$), (21 9а)

2) $\langle v_i | v_j \rangle = \langle v_j | v_i \rangle^*$, (21 9б)

3) $\langle v_i | \alpha v_j + \beta v_k \rangle = \alpha \langle v_i | v_j \rangle + \beta \langle v_i | v_j \rangle$. (21 9в)

В формулах (21.9) для обозначения скалярного произведения вместо круглых использованы угловые скобки, а вместо точки – вертикальная черта. Это позволит в последующем перейти к обозначениям Дирака для векторов, которые наиболее удобны для квантовой механики. В (21 9б) звездочкой обозначено комплексное сопряжение Кроме того, надо обратить внимание, что в (21 9) буквы v_i и v_j набраны светлым шрифтом, а не полужирным, т. е. векторный характер $\mathbf{v}_i$ и $\mathbf{v}_j$ обозначен угловыми скобками, а не полужирным шрифтом

Равенство (21 9в) показывает, что скалярное произведение линейно относительно второго вектора в произведении Однако относительно первого вектора оно антилинейно:

$$\langle \alpha v_i + \beta v_j | v_k \rangle = \alpha^* \langle v_i | v_k \rangle + \beta^* \langle v_j | v_k \rangle. \qquad (21\,9г)$$

Это соотношение получается из (21.9в) с учетом (21.9б) следующим образом:

$$\langle \alpha v_i + \beta v_j | v_k \rangle = \langle v_k | \alpha v_i + \beta v_j \rangle^* =$$
$$= (\alpha \langle v_k | v_i \rangle + \beta \langle v_k | v_j \rangle)^* =$$
$$= \alpha^* \langle v_i | v_k \rangle + \beta^* \langle v_j | v_k \rangle.$$

Модулем или *нормой вектора* называется число $|v| = \sqrt{\langle v | v \rangle}$. Вектор, модуль которого равен единице, называется *единичным*. Два вектора называются *ортогональными*, если их скалярное произведение равно нулю Совокупность векторов $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ называется *ортонормированной*, если для всех векторов этой совокупности соблюдаются условия

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}, \qquad (21\,10)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Скалярное произведение удовлетворяет важному неравенству

$$|\langle v_i | v_j \rangle|^2 \leqslant |v_i|^2\ |v_j|^2, \qquad (21\,11)$$

называемому *неравенством Шварца*. В обычном трехмерном пространстве оно очевидно, потому что косинус угла между векторами по модулю

равен или меньше единицы Для доказательства в общем случае рассмотрим вектор

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j \langle v_j | v_i \rangle / |v_j|^2 \qquad (21\ 12a)$$

Соотношение (21.9а) для него принимает вид

$$\langle v_i - v_j \langle v_j | v_i \rangle / |v_j|^2 | v_i - v_j \langle v_j | v_i \rangle / |v_j|^2 \rangle =$$
$$= \langle v_i | v_j \rangle - \langle v_j | v_i \rangle \langle v_i | v_j \rangle / |v_j|^2 -$$
$$- \langle v_j | v_i \rangle^* \langle v_j | v_i \rangle / |v_j|^2 +$$
$$+ \langle v_j | v_i \rangle^* \langle v_i | v_i \rangle \langle v_j | v_j \rangle / |v_j|^4 =$$
$$= |v_i|^2 - |\langle v_i | v_j \rangle|^2 / |v_j|^2 \geqslant 0, \qquad (21\ 12б)$$

где в последнем равенстве использована формула (21 9б). Из (21.12б) следует (21 11), что и требовалось доказать

В трехмерном обычном пространстве известно неравенство треугольника длина стороны треугольника меньше суммы длин двух других сторон. В общем случае многомерных векторов неравенство треугольника записывается в виде

$$|v_i + v_j| \leqslant |v_i| + |v_j| \qquad (21\ 13)$$

Для доказательства этого неравенства заметим, что

$$|v_i + v_j|^2 = \langle v_i + v_j | v_i + v_j \rangle =$$
$$= |v_i|^2 + |v_j|^2 + \langle v_i | v_j \rangle + \langle v_j | v_i \rangle =$$
$$= |v_i|^2 + |v_j|^2 + 2\mathrm{Re}\langle v_i | v_j \rangle, \qquad (21\ 14)$$

где

$$\langle v_i | v_j \rangle + \langle v_j | v_i \rangle = \langle v_i | v_j \rangle + \langle v_i | v_j \rangle^* =$$
$$= 2\mathrm{Re}\langle v_i | v_j \rangle$$

Поскольку для любого комплексного числа z справедливо неравенство $\mathrm{Re}z \leqslant |z|$, соотношение (21.14) принимает вид

$$|v_i + v_j|^2 \leqslant |v_i|^2 + |v_j|^2 + 2|\langle v_i | v_j \rangle| \qquad (21\ 15)$$

Отсюда с учетом (21.11) следует неравенство

$$|v_i + v_j|^2 \leqslant |v_i|^2 + |v_j|^2 + 2|v_i||v_j| =$$
$$= (|v_i| + |v_j|)^2, \qquad (21\ 16)$$

эквивалентное (21 13)

Сопряженные векторы. В теории линейных векторных пространств большое значение имеют понятия контравариантного и ковариантного векторов и соответствующих проекций. Эти векторы при переходе от одного базиса к другому преобразуются поразному Однако при рассмотрении векторных пространств нельзя ограничиться лишь одним типом векторов (контравариантным или ковариантным), потому что при этом не удается решить важнейшую задачу теории – анализ инвариантов преобразований Обычно контравариантные и ковариантные величины различаются положением обозначающих их индексов. Например, $\mathbf{e}_\alpha$ – ковариантный вектор, $\mathbf{e}^\alpha$ – контравариантный вектор. Эти векторы принадлежат различным линейным векторным пространствам Поэтому их нельзя складывать между собой Скалярное произведение определяется как операция умножения между ковариантным и контравариантным векторами, что и обеспечивает инвариантность этого произведения

Лишь после введения метрики пространства можно скалярное произведение выразить либо только через ковариантные, либо только через контравариантные величины и как бы ликвидировать различие между ковариантными и контравариантными векторами.

В квантовой механике вектор состояния характеризуется обычно не одним, а несколькими параметрами или символами. Выносить эти параметры и символы в индекс вектора не всегда удобно или даже возможно Поэтому Дирак предложил специаль-

ное обозначение для векторов, которое учитывает требования к удобству написания векторов и операций с ними в квантовой механике. Вектор обозначается символом $|\ \rangle$, внутри которого в строке выписываются параметры или символы, относящиеся к вектору Если, например, вектор характеризуется парой чисел n, m, то он записывается как $|n,m\rangle$, если символом $\otimes$, то в виде $|\otimes\rangle$, если буквой v_i, то $|v_i\rangle$ и т. д.

Пространство векторов $|v_i\rangle$ квантовой механики является комплексным. Вместо того чтобы говорить о контравариантных и ковариантных векторах, говорят о векторах и сопряженных векторах. Каждому вектору $|v_i\rangle$ сопоставляется сопряженный ему вектор $|v_i\rangle^+$. Совокупность векторов $|v_i\rangle^+$ составляет линейное векторное пространство наряду с линейным векторным пространством, образуемым совокупностью векторов $|v_i\rangle$ Складывать векторы этих различных пространств нельзя. Все операции над векторами должны проводиться в пределах каждого из пространств. Эти пространства связаны между собой определением скалярного произведения, которое и порождает метрику пространства

Сопряженный вектор записывается как $\langle v_i| = |v_i\rangle^+$. Скалярное произведение вектора $|v_i\rangle$ на $|v_j\rangle$ записывают в форме $|v_i\rangle^+ \cdot |v_j\rangle = \langle v_i| \cdot |v_j\rangle = \langle v_i|v_j\rangle$ Знаки $|\cdot|$, стоящие между v_i и v_j, играют лишь роль указателя, разделяющего перемножаемые векторы, и поэтому заменены одной вертикальной чертой. Это делает запись скалярного произведения компактной и удобной.

Левая угловая скобка*) с чертой относится к вектору $\langle|$, а правая – к вектору $|\ \rangle$ Это дало основание Дираку назвать вектор $\langle|$ бра-вектором, а вектор $|\ \rangle$ – кет-вектором. Поэтому часто линейное пространство кет-векторов называют кет-пространством, а бра-векторов – бра-пространством

Операторы. Операция сложения векторов и умножения векторов на скаляры характеризует свойства векторного пространства Операции над векторами описываются операторами, которые обозначают буквами или другими символами со значками $\hat{}$ над ними, например $\hat{A}$, $\hat{L}$, $\hat{\xi}$ и т. д. Оператор $\hat{A}$ определяет правило, по которому вектору $|\Psi\rangle$ пространства кет-векторов сопоставляется вектор $|\varphi\rangle$ того же векторного пространства, т. е. по заданному вектору $|\Psi\rangle$ определяется вектор $|\varphi\rangle$. Это сопоставление записывают в виде равенства

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle \qquad (21\ 17)$$

и говорят, что оператор $\hat{A}$ действует вправо на вектор $|\Psi\rangle$, в результате чего получаем вектор $|\varphi\rangle$

Оператору $\hat{A}$, действующему в кет-пространстве, соответствует сопряженный оператор $\hat{A}^+$, действующий в пространстве бра-векторов, по такому правилу:
если оператор $\hat{A}$, действуя вправо на вектор $|\Psi\rangle$, дает $|\varphi\rangle$, то оператор A^+, действуя влево на вектор $\langle\Psi|$, дает $\langle\varphi|\cdot$

$$\langle\varphi| = \langle\Psi|\hat{A}^+. \qquad (21\ 18)$$

Отметим, что
оператор $\hat{A}^+$ действует только на векторы $\langle\Psi|$, а оператор $\hat{A}$ – только на векторы $|\Psi\rangle$

Принцип суперпозиции состояний в квантовой механике требует, чтобы в качестве операторов использовались только линейные операторы. Оператор $\hat{A}$ называется *линейным*, ес-

*) Скобка bracket (*англ.*)

ли он для любой пары векторов $|\varphi\rangle$ и $|\Psi\rangle$ и любых комплексных чисел α и β удовлетворяет условию

$$\hat{A}(\alpha|\varphi\rangle + \beta|\Psi\rangle) = \alpha(\hat{A}|\varphi\rangle) + \beta(\hat{A}|\Psi\rangle) \quad (21\,19)$$

Суммой операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{A} + \hat{B} = \hat{C}$, который для любого вектора $|\Psi\rangle$ удовлетворяет требованию

$$\hat{C}|\Psi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle + \hat{B}|\Psi\rangle = (\hat{A} + \hat{B})|\Psi\rangle. \quad (21.20)$$

Произведением операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{A}\hat{B} = \hat{D}$, который при всех векторах $|\Psi\rangle$ обеспечивает выполнение соотношения

$$\hat{D}|\Psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\Psi\rangle) = \hat{A}\hat{B}|\Psi\rangle \quad (21\,21)$$

Если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют друг с другом, если же $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, то не коммутируют.

Произведением числа α и оператора $\hat{A}$ называется оператор $\hat{B} = \alpha\hat{A}$, удовлетворяющий для любого вектора $|\Psi\rangle$ равенству

$$\hat{B}|\Psi\rangle = \alpha(\hat{A}|\Psi\rangle) = \alpha\hat{A}|\Psi\rangle \quad (21\,22)$$

Умножая (21.17) слева на $\langle\xi|$ и (21.18) справа на $|\xi\rangle$, получаем равенства

$$\langle\xi|\varphi\rangle = \langle\xi|\hat{A}\Psi\rangle, \quad (21\,23)$$

$$\langle\varphi|\xi\rangle = \langle\Psi|\hat{A}^{+}|\xi\rangle, \quad (21\,24)$$

из которых с учетом (21 9б) следует, что

$$\langle\Psi|\hat{A}^{+}|\xi\rangle = \langle\xi|A|\Psi\rangle^{*}, \quad (21\,25)$$

где звездочка означает комплексное сопряжение. Равенство (21.25) выражает основное свойство сопряженных операторов. С помощью этого соотношения с учетом линейности операторов и свойств скалярного произведения векторов, выражаемых равенствами (21.9), нетрудно доказать следующие правила сопряжения произведений и сумм операторов:

$$(\hat{A} + \hat{B})^{+} = \hat{A}^{+} + \hat{B}^{+}, (\hat{A}\hat{B})^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+},$$
$$(\alpha\hat{A})^{+} = \alpha^{*}\hat{A}^{+}, (\hat{A}^{+})^{+} = \hat{A} \quad (21.26)$$

Оператор $\hat{A}$ называется *самосопряженным* или *эрмитовым*, если для него $\hat{A}^{+} = \hat{A}$. Равенство (21.25) в этом случае

$$\langle\Psi|\hat{A}|\xi\rangle = \langle\xi|\hat{A}|\Psi\rangle \quad (21\,27)$$

выражает основное свойство эрмитова оператора.

Единичным $\hat{I}$ называется такой оператор, который любой вектор $|\Psi\rangle$ оставляет без изменения.

$$|\Psi\rangle = \hat{I}|\Psi\rangle \quad (21\,28)$$

Нулевым $\hat{0}$ называется оператор, переводящий любой вектор $|\Psi\rangle$ в нулевой вектор $|\text{нуль}\rangle$:

$$|\text{нуль}\rangle = \hat{0}|\Psi\rangle. \quad (21.29)$$

Обратным к $\hat{A}$ называется оператор $\hat{A}^{-1}$, удовлетворяющий равенствам

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I} \quad (21\,30)$$

Заметим, что не любой оператор имеет обратный.

Унитарным называется оператор $\hat{A}$, удовлетворяющий условиям

$$\hat{A}\hat{A}^{+} = \hat{A}^{+}\hat{A} = \hat{I} \quad (21\,31)$$

Отсюда следует, что для унитарного оператора между собой совпадают его обратный и сопряженный Нетрудно показать также, что произведение двух унитарных операторов является унитарным и что скалярное произведение не изменяется при одинаковом унитарном преобразовании входящих в него векторов

Представление векторов и операторов в ортоиормированиом базисе. Формулой (21 6) любой вектор может быть представлен в виде разложения по любой совокупности линейно независимых векторов Из этой совокупности посредством ортогонализа-

ции [см. (21 76) (21.82)] можно построить совокупность n ортонормированных векторов, которые обозначим $|\iota\rangle$ ($\iota = 1, 2, \ldots, n$). Они удовлетворяют условиям ортонормированности (21.10), которые в обозначениях Дирака имеют вид

$$\langle \iota | \jmath \rangle = \delta_{\iota\jmath} \qquad (21\ 32)$$

Разложение (21 6) произвольного вектора $|v\rangle$ по ортонормированному базису из векторов $|\iota\rangle$ записываем также очень компактно.

$$|v\rangle = \sum_{\iota=1}^{n} v_\iota |\iota\rangle, \qquad (21\ 33)$$

где v_ι – проекции вектора $|v\rangle$ на орты $|\iota\rangle$ базиса. Умножая (21 33) слева на $\langle \jmath|$ и принимая во внимание (21 32), получаем

$$\langle \jmath | v \rangle = \sum_{\iota=1}^{n} v_\iota \langle \jmath | \iota \rangle = \sum_{\iota=1}^{n} v_\iota \delta_{\jmath\iota} = v_\jmath \qquad (21\ 34)$$

Формула (21.34) позволяет находить коэффициенты v_ι в разложении (21 33) Совокупность чисел $\{v_1, v_2, \ldots, v_n\}$ полностью определяет вектор $|v\rangle$ в заданном базисе из векторов $|1\rangle$, $|2\rangle, \ldots, |n\rangle$. Эта совокупность называется *представлением вектора* $|v\rangle$ *в базисе из векторов* $|\iota\rangle$. Все операции с векторами могут быть выражены посредством операций над совокупностью его проекций Кет-вектор $|v\rangle$ в представлении заданного базиса принято записывать в виде столбца его проекций:

$$|v\rangle \to \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdot \\ v_n \end{pmatrix}. \qquad (21\ 35)$$

Операторы в заданном базисе предсгавляются в виде матриц. Записав векторы $|\Psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$ в (21.17) в виде разложения (21.33)

$$|\varphi\rangle = \sum_\jmath \varphi_\jmath |\jmath\rangle, \quad |\Psi\rangle = \sum_\iota \Psi_\iota |\iota\rangle, \qquad (21\ 36)$$

где $\varphi_\jmath = \langle \jmath | \varphi \rangle$, $\Psi_\iota = \langle \iota | \Psi \rangle$ – проекции векторов $|\varphi\rangle$ и $|\Psi\rangle$ на орты $|\jmath\rangle$, $|\iota\rangle$, получаем

$$\sum_\jmath \varphi_\jmath |\jmath\rangle = \hat{A} \sum_\iota \Psi_\iota |\iota\rangle = \sum_\iota \Psi_\iota \hat{A} |\iota\rangle \qquad (21\ 37)$$

В (21.36) и (21 37) суммирование по ι и $\jmath$ распространяется на все орты базиса и пределы суммирования в явном виде не указываются Аналогично будем поступать и в дальнейшем, когда эго не может привести к недоразумению Умножая (21.37) слева на $\langle k|$ и учитывая, что $\langle k | \jmath \rangle = \delta_{k\jmath}$, $\langle k | \iota \rangle = \delta_{k\iota}$, находим

$$\varphi_k = \sum_\iota \langle k | \hat{A} | \iota \rangle \Psi_\iota = \sum A_{k\iota} \Psi_\iota, \qquad (21\ 38)$$

где

$$A_{k\iota} = \langle k | \hat{A} | \iota \rangle \qquad (21\ 39)$$

– матричные элементы оператора $\hat{A}$. Выразив векторы $|\Psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$ в виде (21.35), запишем (21 17) как матричное равенство

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \\ \varphi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdot & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdot & A_{2n} \\ & & & \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdot & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \\ \Psi_n \end{pmatrix}, \qquad (21\ 40)$$

в котором правило умножения задается формулой (21.38). Таким образом, в ортонормированном базисе операторы представляются квадратными матрицами, а действие оператора на вектор сводится к умножению матрицы на столбцы из проекций вектора Все действия над операторами могут быть выражены в виде действий над матрицами В частности, сложение операторов сводится к сложению соответствующих элементов их матриц; умножение операторов – к

умножению матриц; умножение числа на оператор - к умножению числа на все элементы представляющей его матрицы.

Выражения сопряженных векторов и матриц могут быть найдены аналогично. Разложение сопряженного к $|v\rangle$ вектора $\langle v|$ записывается аналогично (21 33):

$$\langle v| = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \langle i|, \tag{21.41}$$

где ξ_i – проекции вектора $\langle v|$ на орты $\langle i|$ сопряженного базиса. Умножая равенство (21.41) справа на $|j\rangle$, находим

$$\langle v|j\rangle = \xi_j \tag{21 42}$$

Отсюда на основании (21.17б) следует, что $\langle v|j\rangle^* = \xi_j^* = \langle j|v\rangle = v_j$, где v_j определено в (21.34). Тогда [см. (21.41)]

$$\langle v| = \sum_i v_i^* \langle i| \tag{21.43}$$

Поэтому сопряженный вектор $\langle v|$ в заданном базисе выражается совокупностью чисел $\{v_1^*, v_2^*, \ldots, v_n^*\}$, комплексно сопряженных с совокупностью чисел $\{v_1, v_2, \ldots, v_n\}$. Скалярное произведение

$$\langle v|v\rangle = \sum_i v_i^* v_i \tag{21 44}$$

Поэтому сопряженный вектор запишем в виде строки чисел

$$\langle v| \to (v_1^*, v_2^*, \ldots, v_n^*), \tag{21 45}$$

что позволяет образовать скалярное произведение по правилу умножения строк и столбцов матрицы. Поэтому в базисном представлении векторов операция сопряжения сводится к замене столбца на строку и комплексному сопряжению элементов строки:

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \to (v_1^*, v_2^*, \ldots, v_n^*). \tag{21 46}$$

Скалярное произведение векторов

$$|v\rangle = \sum_i v_i |i\rangle, \quad |w\rangle = \sum_i w_i |i\rangle \tag{21 46а}$$

с учетом (21.43) равно

$$\langle w|v\rangle = \sum_i w_i^* v_i. \tag{21 46б}$$

Выражая в (21.18) бра-векторы $\langle\Psi|$ и $\langle\varphi|$ в виде (21 43), получаем соотношение

$$\sum_j \varphi_j^* \langle j| = \sum_i \Psi_i^* \langle i|\hat{A}^+, \tag{21 47}$$

умножение которого справа на $|k\rangle$ приводит к равенству

$$\varphi_k^* = \sum_i \Psi_i^* \langle i|\hat{A}^+|k\rangle. \tag{21 48}$$

По формуле (21.25) имеем

$$A_{ik}^+ = \langle i|\hat{A}^+|k\rangle = \langle k|\hat{A}|i\rangle = A_{ki}^*, \tag{21 49}$$

где A_{ki} совпадает с (21.39). Следовательно [см. (21.48)],

$$\varphi_k^* = \sum_i \Psi_i^* A_{ki}. \tag{21 50}$$

В матричном виде это равенство записывается так:

$$(\varphi_1^*, \varphi_2^*, \ldots, \varphi_n^*) = (\Psi_1^*, \Psi_2^*, \ldots, \Psi_n^*) \times \times \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & \cdots & A_{n1}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* & \cdots & A_{n2}^* \\ \vdots & & & \\ A_{1n}^* & A_{2n}^* & \cdots & A_{nn}^* \end{pmatrix} \tag{21 51}$$

Значит, матрица, представляющая сопряженный оператор $\hat{A}^+$, получается из матрицы оператора $\hat{A}$ транспонированием строк и столбцов и комплексным сопряжением элементов мат-

рицы:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ & & & \\ A_{n1} & A_{n2} & & A_{nn} \end{pmatrix}^{+} \rightarrow \begin{pmatrix} A_{11}^{*} & A_{21}^{*} & \cdot\cdot & A_{n1}^{*} \\ A_{12}^{*} & A_{22}^{*} & \cdot\cdot & A_{n2}^{*} \\ & & & \\ A_{1n}^{*} & A_{2n}^{*} & \cdot & A_{nn}^{*} \end{pmatrix} \tag{21.52}$$

Это правило выражает основное свойство (21.25) сопряженных операторов в матричном виде. Свойство (21.27) эрмитовости оператора выражается равенствами $A_{kl} = A_{lk}$ Единичный оператор представляется матрицей с отличными от нуля диагональными элементами, равными единице.

Собственные векторы и собственные значения оператора. *Собственным вектором оператора* $\hat{A}$ называется такой вектор $|v\rangle$, действие оператора на который сводится к умножению вектора на число, называемое *собственным значением оператора.* Уравнение на собственные значения и собственные векторы имеет вид

$$\hat{A}|v\rangle = A|v\rangle \tag{21 53}$$

В уравнении (21 53) собственное значение оператора $\hat{A}$ обозначено той же буквой A, что и оператор, но без символа $\hat{}$. В базисном представлении это уравнение имеет вид (21.40):

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdot & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdot\cdot & A_{2n} \\ & & & \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ . \\ v_n \end{pmatrix}, \tag{21.54}$$

где

$$A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle, \quad v_i = \langle i|v\rangle$$

Матричное уравнение эквивалентно системе n линейных уравнений для определения n неизвестных величин v_i, которые удобно представить в виде

$$\sum_{j=1}^{n} (A_{ij} - \delta_{ij}A)v_j = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{21 55}$$

Чтобы эта система уравнений имела нетривиальные решения, детерминант ее определителя должен быть равным нулю:

$$\begin{vmatrix} A_{11} - A & A_{12} & \cdot\cdot & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - A & \cdot\cdot & A_{2n} \\ \vdots & & & \\ A_{n1} & A_{n2} & & A_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{21 56}$$

Уравнение (21.56) является алгебраическим уравнением n-й степени и имеет n корней Эти корни называются *собственными* значениями оператора $\hat{A}$. Среди корней могут быть и одинаковые. В этом случае говорят о вырожденных собственных значениях

Для каждого невырожденного собственного значения решение системы уравнений (21.55) дает соответствующую собственную функцию. Если все n собственных значений невырожденные, то имеется n различных собственных функций Важное свойство эрмитовых операторов состоит в том, что их собственные значения вещественны. Для доказательства рассмотрим уравнение (21.53) на собственные значения, которое после умножения слева на $\langle v|$ приводит к равенству

$$\langle v|\hat{A}|v\rangle = A\langle v|v\rangle. \tag{21 57}$$

Сопряженное с (21.57) соотношение имеет вид

$$\langle v|\hat{A}^{+}|v\rangle = A^{*}\langle v|v\rangle \tag{21 58}$$

Для эрмитовых операторов $\hat{A}^{+} = \hat{A}$ и это соотношение имеет вид равенства

$$\langle v|\hat{A}|v\rangle = A^{*}\langle v|v\rangle \tag{21 59}$$

Вычитая почленно (21 59) из (21.57), находим

$$0 = (A - A^{*})\langle v|v\rangle. \tag{21.60}$$

Поскольку $\langle v | v \rangle \neq 0$, из (21 60) следует, что

$$A = A^*, \qquad (21\ 61)$$

т е. собственное значение A вещественно.

Собственные векторы, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны Обозначим эти различные собственные значения A_i и A_j, а собственные функции $|A_i\rangle$, $|A_j\rangle$. Тогда

$$\hat{A}|A_i\rangle = A_i|A_i\rangle, \qquad (21\ 61а)$$

$$\hat{A}|A_j\rangle = A_j|A_j\rangle \qquad (21\ 61б)$$

Умножая (21.61а) на $\langle A_j|$, а (21.61б) – на $|A_i\rangle$, получаем

$$\langle A_j|\hat{A}|A_i\rangle = A_i\langle A_j|A_i\rangle, \qquad (21\ 62а)$$

$$\langle A_i|\hat{A}|A_j\rangle = A_j\langle A_i|A_j\rangle \qquad (21\ 62б)$$

Сопряженное с (21 62б) соотношение с учетом эрмитовости $\hat{A}$ имеет вид

$$\langle A_j|\hat{A}|A_i\rangle = A_j^*\langle A_j|A_i\rangle \qquad (21.63)$$

Вычитая почленно (21.63) из (21.62а), находим

$$0 = (A_i - A_j^*)\langle A_j|A_i\rangle \qquad (21\ 64)$$

Так как $A_i - A_j^* \neq 0$, то

$$\langle A_j|A_i\rangle = 0, \qquad (21\ 65)$$

что и требовалось доказать.

Если собственное значение вырождено, то ему принадлежат несколько собственных функций, число которых равно числу одинаковых собственных значений (степени вырождения). Любая линейная комбинация этих собственных функций принадлежит тому же собственному значению, т е. число собственных функций бесконечно, но число линейно независимых функций равно степени вырождения. Поэтому можно сказать, что собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению, образуют собственное подпространство, размерность которого равна степени вырождения В этом подпространстве исходя из некоторой системы линейно независимых векторов можно ортогонализацией построить ортонормированный базис подпространства Векторы этого ортонормированного базиса ортогональны не только друг другу, но и всем собственным векторам, принадлежащим другим собственным значениям, как это следует из (21 65) Итак, каждый эрмитов оператор имеет ортонормированный базис собственных векторов В базисе собственных ортонормированных векторов матрица эрмитова оператора диагональна, причем диагональными элементами матрицы являются вещественные собственные значения эрмитова оператора.

Собственные значения унитарного оператора выражаются комплексными числами, равными по модулю единице, а его собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны. Для доказательства рассмотрим уравнения для различных собственных функций $|A_i\rangle$ и $|A_j\rangle$, принадлежащих различным собственным значениям A_i и A_j унитарного оператора $\hat{A}$:

$$\hat{A}|A_i\rangle = A_i|A_i\rangle, \qquad (21.66а)$$

$$\hat{A}|A_j\rangle = A_j|A_j\rangle. \qquad (21\ 66б)$$

Сопряженным с (21.66б) является уравнение

$$\langle A_j|\hat{A}^+ = A_j^*\langle A_j| \qquad (21\ 67)$$

Умножая обе части (21.66а) слева на соответствующие части уравнения (21.67), получаем

$$\langle A_j|\hat{A}^+\hat{A}|A_i\rangle = A_j^*A_i\langle A_j|A_i\rangle \qquad (21\ 68)$$

Отсюда с учетом (21.31) находим

$$(1 - A_j^*A_i)\langle A_j|A_i\rangle = 0. \qquad (21\ 69)$$

Тогда

$$A_i^* A_i = 1 \quad (i = j), \tag{21 70}$$

$$\langle A_j | A_i \rangle = 0, \quad (i \neq j), \tag{21 71}$$

и утверждение доказано.

Вырожденные собственные значения унитарных операторов анализируются аналогично вырожденным собственным значениям эрмитовых операторов, как это рассмотрено выше.

Условие полноты ортонормированного базиса. Разложение произвольного вектора $|v\rangle$ по ортонормированному базису $|i\rangle$ имеет вид

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^{n} |i\rangle v_i, \tag{21 72}$$

где

$$v_i = \langle i | v \rangle \tag{21 73}$$

Подставив в (21.72) выражение v_i из (21.73), находим

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i|v\rangle = \Big(\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i|\Big)|v\rangle \tag{21 74}$$

Стоящее в (21.74) справа в круглых скобках выражение является оператором, который при действии на вектор $|v\rangle$ оставляет его без изменения, т. е. является единичным оператором $\hat{I}$:

$$\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| = \hat{I} \tag{21 75}$$

Равенство (21 75) играет фундаментальную роль в теории линейных векторных пространств и называется *условием полноты ортонормированного базиса*

Построение ортонормированного базиса. Исходя из любой системы n линейно независимых векторов $|v_1\rangle, |v_2\rangle, \ldots, |v_n\rangle$, можно построить ортонормированный базис следующим способом.

Сначала построим n взаимно ортогональных векторов. В качестве первого вектора $|1\rangle$ возьмем вектор $|v_1\rangle$:

$$|1\rangle = |v_1\rangle \tag{21 76}$$

Непосредственной проверкой убеждаемся, что ортогональный к (21 76) вектор может быть представлен в виде

$$|2\rangle = |v_2\rangle - |1\rangle\langle 1|v_2\rangle/\langle 1|1\rangle, \tag{21 77}$$

поскольку

$$\langle 1|2\rangle = \langle 1|v_2\rangle - \langle 1|v_2\rangle = 0 \tag{21 78}$$

Аналогично, третий ортогональный вектор

$$|3\rangle = |v_3\rangle - |1\rangle\langle 1|v_3\rangle/\langle 1|1\rangle - |2\rangle\langle 2|v_3\rangle/\langle 2|2\rangle \tag{21 79}$$

Непосредственно проверкой убеждаемся, что $\langle 1|3\rangle = 0$, $\langle 2|3\rangle = 0$ Таким образом, общее представление k-го ортогонального вектора выражается формулой

$$|k\rangle = |v_k\rangle - \sum_{j=1}^{k} |j\rangle\langle j|v_k\rangle/\langle j|j\rangle \tag{21 80}$$

Вектор $|k\rangle$ ортогонален всем предыдущим векторам $|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |k-1\rangle$. Ортонормированный базисный вектор получается посредством нормировки взаимно ортогональных векторов $|k\rangle$:

$$|e_k\rangle = |k\rangle/\sqrt{\langle k|k\rangle} \tag{21 81}$$

Векторы $|e_k\rangle$ удовлетворяют условию ортонормированности

$$\langle e_i | e_k \rangle = \delta_{ik} \tag{21 82}$$

Связь между представлениями вектора в различных базисах. Представлением вектора $|v\rangle$ в ортонормированном базисе $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \ldots, |e_n\rangle$ является совокупность проекций $\langle e_1|v\rangle, \langle e_2|v\rangle, \ldots, \langle e_n|v\rangle$ этого вектора на орты базиса. Записав вектор $|v\rangle$ в виде разложения по ортам другого

базиса $\{|e'_i\rangle\}$

$$|\iota\rangle = \sum_{\iota=1}^{n} |e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|v\rangle, \qquad (21\,83а)$$

находим формулу, связывающую проекции вектора в различных базисах:

$$\langle e_k|v\rangle = \sum_{\iota=1}^{n} \langle e_k|e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|v\rangle \qquad (21\,83б)$$

Эта формула выражает связь между представлениями вектора в различных базисах Видно, что она получается непосредственно в результате использования соотношения (21.75)·

$$\langle e_k|v\rangle = \langle e_k|\hat{I}|\iota\rangle =$$
$$= \langle e_k|\Big(\sum_{\iota=1}^{n} |e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|\Big)|v\rangle =$$
$$= \sum_{\iota=1}^{n} \langle e_k|e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|v\rangle \qquad (21\,84)$$

Связь между представлениями оператора в различных базисах. Оператор в базисе представляется матричными элементами Связь между матричными элементами оператора в различных базисах легко находится в результате представления единичного оператора в виде (21 75):

$$\langle e_k|\hat{A}|e_m\rangle = \langle e_k|\hat{I}\hat{A}\hat{I}|e_m\rangle =$$
$$= \langle e_k|\Big(\sum_{\iota}|e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|\Big)\hat{A}\Big(\sum_{j}|e'_j\rangle\langle e'_j|\Big)e_m\rangle =$$
$$= \sum_{\iota,j}\langle e_k|e'_\iota\rangle\langle e'_\iota|\hat{A}|e'_j\rangle\langle e'_j|e_m\rangle \qquad (21\,85)$$

Функции от операторов. Из определения линейного оператора $\hat{A}$ и операций сложения, умножения операторов и умножения оператора на скаляр, выражаемых формулами (21 20)–(21.23), следует, что функции

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \qquad (21\,86)$$

может быть сопоставлен оператор

$$\hat{f}(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{A}^n \qquad (21\,87)$$

Оператор $\hat{f}(\hat{A})$ [см. (21.87)] называется *функцией* $f(\hat{A})$ *оператора* $\hat{A}$. Ясно, что это определение имеет смысл лишь тогда, когда ряд (21.86) сходится по крайней мере для всех значений x, равных собственным значениям оператора $\hat{A}$. Если же область значений x, для которых ряд (21.86) сходится, ограничена, то вопрос о выражении функции $f(\hat{A})$ формулой (21.87) требует дополнительного исследования Например, ряд

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n! \qquad (21\,88)$$

позволяет найти оператор $\exp\hat{A}$ для весьма широкого класса операторов $\hat{A}$, а ряд

$$1/(1-x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \qquad (21\,89)$$

сходящийся лишь в области $|x|<1$, допускает определение оператора $1/(1-\hat{A})$ лишь для весьма ограниченного класса операторов $\hat{A}$

Производная от оператора по параметру. Если оператор $\hat{A}$ зависит от параметра α, т. е. $\hat{A} = \hat{A}(\alpha)$, то производная по α дается формулой

$$\frac{d\hat{A}(\alpha)}{d\alpha} = \lim_{\Delta\alpha\to 0}\left[\frac{\hat{A}(\alpha+\Delta\alpha)-\hat{A}(\alpha)}{\Delta\alpha}\right]. \qquad (21\,90)$$

В базисном представлении матричные элементы оператора $d\hat{A}(\alpha)/d\alpha$ выражаются производными по α от соответствующих матричных элементов оператора $\hat{A}$

Важным для квантовой механики является оператор

$$\hat{A}(\alpha) = \exp(\alpha\hat{B}), \qquad (21\,91)$$

где $\hat{B}$ – эрмитов оператор. Выбирая в

качестве базиса представления собственный базис оператора $\hat{B}$, находим

$$d\hat{A}(\alpha)/d\alpha = \hat{B}\exp(\alpha\hat{B}) = \hat{B}\hat{A}(\alpha) = \hat{A}(\alpha)\hat{B} \tag{21.92}$$

Такую же формулу можно получить и непосредственно из представления оператора $\exp(\alpha\hat{B})$ в виде ряда (21.88)

$$\frac{d}{d\alpha}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n\hat{B}^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n\alpha^{n-1}\hat{B}^n}{n!} =$$

$$= \hat{B}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha^{n-1}\hat{B}^{n-1}}{(n-1)!} = \hat{B}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n\hat{B}^n}{n!} = \hat{B}e^{\alpha\hat{B}} \tag{21.93}$$

Это доказательство справедливо также и для неэрмитова оператора $\hat{B}$. Из (21.92) заключаем, что решением дифференциального уравнения для оператора $\hat{A}$

$$d\hat{A}(\alpha)/d\alpha = \hat{B}\hat{A}(\alpha) \tag{21.94}$$

является

$$\hat{A}(\alpha) = \hat{D}\exp\left[\int_0^{\alpha}\hat{B}(\beta)\,d\beta\right], \tag{21.95}$$

где $\hat{D} = \hat{A}(0)$. В (21.95) предполагается независимость оператора $\hat{D}$ от α и существование экспоненциального оператора в правой части равенства.

Пример 21.1. В трехмерном пространстве состояний в базисе собственных векторов $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ оператор $\hat{H}$ и операторы физических величин $\hat{A}$ и $\hat{B}$ имеют вид

$$\hat{H} = \hbar\omega\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad \hat{A} = a\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&2\end{pmatrix},$$

$$\hat{B} = b\begin{matrix}2&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{matrix}.$$

Система находится в состоянии $|\Psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle$, где $|\Psi\rangle$ – нормированный кет-вектор. Проанализировать представленную этими данными ситуацию.

Из условия нормировки $|\Psi\rangle$ следует, что $\langle\Psi|\Psi\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1$. Собственные значения энергии равны $E_1 = \hbar\omega$, $E_2 = \hbar\omega$, $E_3 = 2\hbar\omega$. Вероятность при измерении энергии получить результаты $\hbar\omega$ или $2\hbar\omega$ равны $|\alpha|^2 + |\beta|^2$ или $|\gamma|^2$. В результате измерений система переходит в стационарные состояния $(\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle)(|\alpha|^2 + |\beta|^2)^{-1/2}$ или $|3\rangle$.

Собственными векторами оператора $\hat{A}$ служат векторы $(|1\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}$, $(|1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{2}, |3\rangle$, а соответствующие собственные значения равны a, $-a$, $2a$. Вероятности получения при измерении физической величины A в состоянии $|\Psi\rangle$ значений a, $-a$, $2a$ равны $|\alpha + \beta|^2/2$, $|\alpha - \beta|^2/2$, $|\gamma|^2$. В результате измерения A система переходит в стационарные состояния $(|1\rangle + |2\rangle)2^{-1/2}$, $(|1\rangle - |2\rangle)2^{-1/2}$, $|3\rangle$. Величина $\hat{A}$ может быть измерена одновременно с $\hat{B}$. Собственными векторами оператора $\hat{B}$ являются векторы $|1\rangle$, $(|2\rangle + |3\rangle)2^{-1/2}$, $(|2\rangle - |3\rangle)2^{-1/2}$, а соответствующие собственные значения равны $2b$, b, $-b$. Вероятности получения при измерении физической величины B в состоянии $|\Psi\rangle$ значений $2b$, b, $-b$ равны $|\alpha|^2$, $|\beta + \gamma|^2/2$, $|\beta - \gamma|^2/2$. В результате измерения $\hat{B}$ система переходит в собственные состояния оператора $\hat{B}$, зависимость от времени которых представляется в виде

$$e^{-i\omega t}|1\rangle,\ (e^{-i\omega t}|2\rangle + e^{-2i\omega t}|3\rangle)/\sqrt{2},$$

$$(e^{-i\omega t}|2\rangle - e^{-2i\omega t}|3\rangle)/\sqrt{2}$$

Одновременное измерение энергии и B невозможно, за исключением случая, когда $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$.

Если кет-вектор $|\Psi\rangle$ представляет состояние системы в момент времени

$t = 0$, то в момент $t \neq 0$ состояние системы описывается кет-вектором $|\Psi(t)\rangle = e^{i\omega t}\alpha|1\rangle + e^{-i\omega t}\beta|2\rangle + e^{-2i\omega t}\gamma|3\rangle$. Средние значения различных величин $\hat{A}$ и $\hat{B}$ задаются формулами $\langle\hat{A}\rangle = (\alpha^*\beta + \beta^*\alpha + 2|\gamma|^2)a$, $\langle\hat{B}\rangle = (2|\alpha|^2 + \beta^*\gamma e^{-i\omega t} + \gamma^*\beta e^{i\omega t})b$, из которых следует, что

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = 0, \quad \frac{d\langle\hat{B}\rangle}{dt} \neq 0$$

22. Линейные бесконечномерные векторные пространства

Излагаются основные понятия и результаты теории бесконечномерных векторных пространств

Бескоиечномерный вектор. Из определения размерности векторного пространства заключаем, что в нем число линейно независимых векторов бесконечно. Следовательно, ортонормированный базис состоит из бесконечного числа ортов и в базисном представлении вектор описывается бесконечным числом проекций

Теория линейного конечномерного векторного пространства, рассмотренная в § 21, справедлива при любых конечных размерностях, в том числе и сколь угодно больших. Это означает, что теория бесконечномерных линейных векторных пространств может быть построена исходя из теории конечномерного векторного пространства при стремлении числа измерений к бесконечности, т. е. обобщением результатов § 21 на случай бесконечного числа измерений.

Из-за отсутствия наглядного образа бесконечномерного абстрактного вектора целесообразно при обобщении теории конечномерного вектора исходить из базисного представления, в котором вектор характеризуется совокупностью чисел, взятых в определенной последовательности. Число членов последовательности равно размерности пространства В этом представлении обобщение теории конечномерных линейных векторных пространств на бесконечномерный случай сравнительно просто.

Рассмотрим функцию $f(x)$, заданную на интервале (a, b). Разобьем этот интервал на отрезки, ограниченные точками $x_1 = a, x_2, x_3, \ldots, x_n = b$, причем точки записаны в порядке возрастания x. Совокупность чисел $\{f(x_1), f(x_2), f(x_3), \ldots, f(x_n)\}$ будем рассматривать как базисное представление кет-вектора [см. (21.35)]

$$|n, f\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ \vdots \\ f(x_n) \end{pmatrix}. \qquad (22.1)$$

Соответствующий бра-вектор [см. (21.45)]

$$\langle n, f| \rightarrow \{f^*(x_1), f^*(x_2), \ldots, f^*(x_n)\}. \qquad (22.2)$$

Совокупность n чисел, равных значениям функции $g(x)$ в тех же точках $x_1, x_2, \ldots, x_n$, является базисным представлением вектора $|n, g\rangle$. Аналогично можно говорить и о других векторах, которые образуются значениями других функций в точках $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Этим путем осуществляется построение всех возможных векторов линейного векторного n-мерного пространства. Совокупность значений $\{f(x_1), f(x_2), \ldots, f(x_n)\}$ описывает приближенно поведение функции $f(x)$ на интервале (a, b). Увеличение числа точек разбиения интервала (a, b) и соответствующее уменьшение интервала между точками приводят в пределе при $n \rightarrow \infty$ к базисному представлению вектора, число проекций которого бесконечно, т. е. к бесконеч-

номерному вектору. Следовательно, функцию $f(x)$ можно рассматривать как базисное представление бесконечномерного кет-вектора $|\infty, f\rangle = |f\rangle$:

$$|f\rangle \to f(x), \quad \langle f| \to f^*(x). \tag{22 3}$$

Здесь число $f(x)$ – проекция вектора $|f\rangle$ на орт $|x\rangle$, т. е.

$$f(x) = \langle x|f\rangle, \tag{22 4}$$

где $\langle x| = |x\rangle^+$. Формулы (22.3) и (22 4) являются в сущности лишь обобщением обозначений и понятий на случай бесконечномерных векторов. Однако их смысл в случае бесконечномерных векторных пространств необходимо уточнить.

Скалярное произведение. В конечномерном случае скалярное произведение векторов

$$|n, f\rangle \to \begin{pmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ \cdot \\ f(x_n) \end{pmatrix}, \quad |n, g\rangle \to \begin{pmatrix} g(x_1) \\ g(x_2) \\ \vdots \\ g(x_n) \end{pmatrix} \tag{22.5}$$

в соответствии с (21.46б) выражается формулой

$$\langle n, g|n, f\rangle = \sum_{i=1}^{n} g^*(x_i) f(x_i). \tag{22 6а}$$

Она имеет определенный смысл и может быть использована при любом сколь угодно большом значении n, но не имеет смысла при $n \to \infty$ и, следовательно, нуждается в видоизменении при обобщении на бесконечномерное линейное пространство. Это видоизменение очевидно. при переходе от дискретных значений x_i к непрерывно изменяющейся величине x сумма в (22.6а) переходит в интеграл, т. е. скалярное произведение бесконечномерных векторов $|g\rangle$ и $|f\rangle$, базисные представления которых задаются функциями $g(x)$ и $f(x)$, выражается формулой

$$\langle g|f\rangle = \int_a^b g^*(x) f(x)\,\mathrm{d}x. \tag{22 6б}$$

Условие полноты и нормировка базисных векторов. Условие (21.75) полноты базисных векторов $|x\rangle$ с учетом непрерывности x имеет тот же вид, но с заменой суммы на интеграл:

$$\int_a^b |x'\rangle\langle x'|\,\mathrm{d}x' = \hat{I}. \tag{22 7}$$

Умножим обе стороны равенства (22.7) слева на $\langle x|$ и справа на $|f\rangle$:

$$\int_a^b \langle x|x'\rangle\langle x'|f\rangle\,\mathrm{d}x' = \langle x|I|f\rangle = \langle x|f\rangle. \tag{22.8}$$

На основании (22.4) равенство (22.8) принимает вид

$$\int_a^b \langle x|x'\rangle f(x')\,\mathrm{d}x' = f(x). \tag{22.9}$$

Отсюда следует, что $\langle x|x'\rangle = 0$ при $x \neq x'$, а в бесконечно малой ε-окрестности точки $x = x'$ функция $\langle x|x'\rangle$ отлична от нуля, причем

$$\int_{x-\varepsilon}^{x+\varepsilon} \langle x|x'\rangle f(x')\,\mathrm{d}x' = f(x) \int_{x-\varepsilon}^{x+\varepsilon} \langle x|x'\rangle\,\mathrm{d}x', \tag{22.10}$$

где использована теорема о среднем. Следовательно,

$$\int_{x-\varepsilon}^{x+\varepsilon} \langle x|x'\rangle\,\mathrm{d}x' = 1 \tag{22 11}$$

при бесконечно малом ε. Это означает, что при $x' = x$ функция $\langle x|x'\rangle$ обращается в бесконечность, но так, что интеграл от нее по области, включающей точку x, равен единице. Функция $\delta(x - x') = \langle x|x'\rangle$, обладающая такими свойствами, как

$$\begin{aligned} &\delta(x - x') = 0 \qquad (x' \neq x), \\ &\int_a^b \delta(x - x')\,\mathrm{d}x' = 1 \qquad (a \leqslant x \leqslant b), \end{aligned} \tag{22.12}$$

является δ-функцией Дирака. С ее помощью условие ортонормированности базисных функций $|x\rangle$ при непрерывно изменяющейся переменной x имеет вид

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \qquad (22.13)$$

Свойства δ-функции Дирака. Она является четной функцией своего аргумента. Это следует из (22.13).

$$\delta(x - x') = \langle x|x'\rangle = \langle x'|x\rangle^* = \delta^*(x' - x) = \delta(x' - x), \qquad (22.14)$$

поскольку δ-функция вещественна. При наличии под интегралом производной от δ-функции по первой переменной в ее аргументе

$$\delta'(x - x') = \frac{d}{dx}\delta(x - x') = -\frac{d}{dx'}\delta(x - x') \qquad (22.15)$$

вычисление производится следующим образом:

$$\int \delta'(x - x')f(x')\,dx' = \int \frac{d\delta(x - x')}{dx} f(x')\,dx' = \frac{d}{dx}\int \delta(x - x')f(x')\,dx' = \frac{d}{dx}f(x). \qquad (22.16)$$

Это вычисление можно осуществить также, произведя в подынтегральном выражении замену

$$\delta'(x - x') = \delta(x - x')\frac{d}{dx'}, \qquad (22.17)$$

причем оператор d/dx' действует на все функции под интегралом, которые сопровождают $\delta'(x - x')$. Вычисление интегралов при наличии в подынтегральном выражении производных от δ-функции более высокого порядка удобно производить с помощью замены

$$\frac{d^n\delta(x - x')}{dx^n} = \delta(x - x')\frac{d^n}{dx'^n}. \qquad (22.18)$$

Можно представить δ-функцию в виде предела от функции, которая отлична от нуля лишь в сколь угодно малой области вблизи точки x, однако принимает в этой области такие значения, что интеграл по области равен единице. Например, функция

$$f_\sigma(x - x') = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\exp\left[-\frac{(x - x')^2}{\sigma^2}\right] \qquad (22.19)$$

симметрична относительно точки x и является четной функцией своего аргумента. При любом σ

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_\sigma(x - x')\,dx' = 1. \qquad (22.20)$$

Очевидно, что

$$\lim_{\sigma\to 0} f_\sigma(x - x') = \begin{cases} 0 & (x' \neq x), \\ \infty & (x' = x). \end{cases} \qquad (22.21)$$

Следовательно,

$$\lim_{\sigma\to 0} f_\sigma(x - x') = \delta(x - x'). \qquad (22.22)$$

Такого рода представлений δ-функции в виде предела других функций существует бесконечное множество. Можно ее выразить также в виде производной по x' от функции, которая везде постоянна, за исключением точки $x' = x$, где она испытывает разрыв непрерывности с изменением значения на 1.

Другие полезные представления δ-функции могут быть получены из теории рядов и интегралов Фурье. Например, известные из теории интегралов Фурье соотношения

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x')\,dx', \qquad (22.23а)$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} f(k)e^{ikx}\,dk, \qquad (22.23б)$$

записанные в виде равенства

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x - x')}\,dk\right]f(x')\,dx', \qquad (22.24)$$

показывают, что

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')}dk = \delta(x-x'). \qquad (22.25)$$

Бесконечномерные операторы. Их свойства целесообразно рассмотреть на примерах конкретных бесконечномерных операторов, которые играют главную роль в квантовой механике.

Бесконечномерный оператор определяется в полной аналогии с конечномерным как правило, по которому бесконечномерному вектору $|\Psi\rangle$ сопоставляется бесконечномерный вектор $|\varphi\rangle$ [см. (21.18)]:

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle. \qquad (22.26)$$

В базисном представлении действие оператора сводится к преобразованию проекций вектора $|\Psi\rangle$ в проекции вектора $|\varphi\rangle$, т. е. к преобразованию функции $\Psi(x)$ в функцию $\varphi(x)$. Рассмотрим оператор $\hat{D}$, действия которого в базисном представлении сводятся к преобразованию функции $\Psi(x)$ в ее производную $\varphi(x) = d\Psi/dx$. Для соответствующих векторов равенство (22.26) принимает вид

$$|d\Psi/dx\rangle = \hat{D}|\Psi\rangle. \qquad (22.27)$$

Так же как и в случае конечного числа измерений, бесконечномерные операторы в базисном представлении описываются матричными элементами, образующими бесконечномерные матрицы.

Умножая обе части уравнения (22.27) слева на $\langle x|$, получаем

$$d\Psi/dx = \langle x|\hat{D}|\Psi\rangle, \qquad (22.28)$$

где учтено соотношение (22.4). Принимая во внимание (22.7), перепишем (22.28) в виде

$$d\Psi/dx = \int \langle x|\hat{D}|x'\rangle\langle x'|\Psi\rangle dx' = \int \langle x|\hat{D}|x'\rangle \Psi(x')dx' \qquad (22.29)$$

Сравнивая (22.29) с (22.16), находим выражение для матричного элемента оператора $\hat{D}$ в ортонормированном базисе векторов $|x\rangle$:

$$\langle x|\hat{D}|x'\rangle = D_{xx} = \delta'(x-x') = \delta(x-x')\frac{d}{dx'}, \qquad (22.30)$$

где использовано равенство (22.15). Заметим, что в $D_{xx} = \delta'(x-x')$ предусмотрено интегрирование по второму индексу x', а действие оператора сводится к взятию производной по первому индексу x. Формула (22.29), представленная в виде

$$d\Psi/dx = \varphi(x) = \int \hat{D}_{xx}\Psi(x')dx', \qquad (22.31)$$

аналогична (21.38) и отличается от нее только тем, что величины k и i в (21.38) принимают дискретные значения, а величины x и x' в (22.31) непрерывны. Бесконечномерный оператор D_{xx} является бесконечномерной матрицей, аналогичной матрице в равенстве (21.40), и его применение к вектору в базисном представлении сводится к интегрированию по второй переменной x'. Однако записать D_{xx} в виде матрицы затруднительно, а представить его действие в виде результата интегрирования слишком громоздко. Учитывая, что

$$\int \delta(x-x')\frac{d}{dx'}\Psi(x')dx' = \frac{d}{dx'}\Psi(x')|_{x=x} = \frac{d}{dx}\Psi(x), \qquad (22.32)$$

можно показать, что действие оператора $\hat{D}$ в x-представлении сводится к взятию производной $d\Psi/dx$ без всякого интегрирования по переменной x', т. е. просто как оператор дифференцирования. Именно такая процедура обычно применяется при вычислении действия оператора $\hat{D}$. Однако при этом необходимо помнить

условный характер такой процедуры, потому что в базисном представлении оператор $\hat{D}$, как и все другие линейные операторы, описывается матрицей.

Оператор $\hat{D}$ не является эрмитовым оператором, потому что

$$D^*_{xx} = \delta'^*(x-x') = \delta'(x-x') = \\ = -\delta'(x'-x) = -D_{xx}, \qquad (22.33)$$

в то время как для эрмитова оператора должно было бы выполняться равенство

$$D^*_{xx} = D_{xx} \qquad (22.34)$$

Чтобы сделать оператор $\hat{D}$ эрмитовым, необходимо умножить его на чисто мнимое число, которое принято выбирать в виде $-i = -\sqrt{-1}$. Получающийся в результате этого оператор

$$\hat{K} = -i\hat{D} \qquad (22.35)$$

удовлетворяет условию эрмитовости (21.25):

$$K^*_{xx} = (-i\hat{D}_{xx})^* = iD^*_{xx} = -iD_{xx} = K_{x'x}. \qquad (22.36)$$

Однако для бесконечномерных операторов выполнение равенства (22.36) является лишь необходимым условием эрмитовости, но не достаточным. Чтобы в этом убедиться, возьмем два вектора $|\varphi\rangle$ и $|\Psi\rangle$, представления которых в базисе векторов $|x\rangle$ даются функциями $\varphi(x)$ и $\Psi(x)$ на интервале (a, b). Эрмитов оператор $\hat{K}$ должен удовлетворять соотношению

$$\langle\varphi|\hat{K}|\Psi\rangle = \langle\varphi|\hat{K}\Psi\rangle = \langle\hat{K}\Psi|\varphi\rangle^* = \\ = \langle\Psi|\hat{K}^+|\varphi\rangle^* = \langle\Psi|\hat{K}|\varphi\rangle^*. \qquad (22.37)$$

Вычислим левую и правую части (22.37) в базисном x-представлении:

$$\langle\varphi|\hat{K}|\Psi\rangle = \\ = \int_a^b\int_a^b \langle\varphi|x\rangle\langle x|\hat{K}|x'\rangle\langle x'|\Psi\rangle\,dx\,dx' = \\ = \int_a^b\int_a^b \varphi^*(x)K_{xx}\Psi(x')\,dx\,dx' = \\ = -i\int_a^b\int_a^b \varphi^*(x)\delta(x-x')\frac{d\Psi(x')}{dx'}dx\,dx' = \\ = -i\int_a^b \varphi^*(x)\frac{d\Psi(x)}{dx}dx, \qquad (22.38)$$

$$\langle\Psi|\hat{K}|\varphi\rangle^* = \left[\int_a^b\int_a^b \Psi^*(x)K_{xx}\varphi(x')\,dx\,dx'\right]^* = \\ = i\int_a^b \Psi(x)\frac{d\varphi^*(x)}{dx}dx = \\ = i\Psi(x)\varphi^*(x)\Big|_a^b - i\int_a^b \varphi^*(x)\frac{d\Psi(x)}{dx}dx, \qquad (22.39)$$

где произведено интегрирование по частям. Видно, что

$$\langle\varphi|\hat{K}|\Psi\rangle - \langle\Psi|\hat{K}|\varphi\rangle^* = \\ = i\Psi(x)\varphi^*(x)\Big|_a^b. \qquad (22.40)$$

Следовательно, условие эрмитовости (22.37) для оператора $\hat{K}$ не выполняется, т. е. удовлетворение условию (22.34) еще недостаточно, чтобы оператор $\hat{K}$ был эрмитовым. Еще необходимо, чтобы правая часть в (22.40) была равна нулю:

$$i\Psi(x)\varphi^*(x)\Big|_a^b = 0, \qquad (22.41)$$

т. е. оператор $\hat{K}$, определенный равенствами (22.36), является эрмитовым лишь в том случае, когда проекции образующих его векторов в базисном представлении удовлетворяют условиям (22.41). Эти условия соблюдаются лишь при функциях, обращающихся в нуль на границах интервала (a, b), а также при периодических функциях, у которых период в целое число раз меньше длины инервала $b-a$, т. е. равен $(b-a)/n$, $n = 1, 2, \ldots$, благодаря чему на границах интервала (a, b) они имеют одно и то же значение.

Если интервал (a, b) бесконечен, т. е. $a = -\infty$, $b = \infty$, то требования к функциям для удовлетворения условия (22.41) необходимо уточнить. Если при $x \to -\infty$ и $x \to \infty$ функции стремятся к нулю, то соблюдение условий (22.41) очевидно. Однако представляется вероятным, что имеется и другой класс функций, которые в определенном смысле удовлетворяют условию (22.41), хотя и не стремятся к нулю при $x \to \pm\infty$. Возьмем в качестве примера функции e^{ikx} при всевозможных вещественных значениях параметра k. Они являются осциллирующими функциями при $x \to \pm\infty$ и не стремятся к определенному пределу. Не стремится к определенному пределу и произведение $e^{ikx}e^{-ik'x}$ при $k \neq k'$, хотя при $k = k'$ предельные значения равны 1 и условие (22.41) соблюдается. При $k \neq k'$ предельное значение произведения функций при $x \to \infty$ определяется как среднее значение по бесконечному интервалу, начинающемуся со сколь угодно большого значения x, и если при этом значении произведение стремится к нулю, то в соответствующем векторном пространстве оператор $\hat{K}$ эрмитов. Для функций e^{ikx} это условие имеет вид

$$\lim_{x\to\infty} e^{ikx}e^{-ik'x} = \lim_{\substack{a\to\infty \\ L\to\infty}} \frac{1}{L}\int_a^{a+L} e^{i(k-k')x}\,dx = 0 \qquad (k \neq k'), \tag{22.42}$$

т. е. оператор $\hat{K}$ действительно эрмитов в пространстве соответствующих векторов

Собственные значения и собственные векторы. Проблема нахождения собственных значений и собственных векторов в бесконечномерном векторном пространстве значительно усложняется. Во-первых, уравнение (21.56) для определения собственных значений может быть в принципе записано и решено для сколь угодно большой степени n. В результате можно получить n собственных значений и соответствующее число собственных векторов. Однако эти собственные векторы заведомо не могут составить полную систему линейно независимых векторов для образования базиса векторного пространства, поскольку пространство бесконечномерно. Во-вторых, наличие совокупности бесконечного числа ортонормированных векторов в бесконечномерном линейном векторном пространстве не гарантирует полноту образованного из векторов этой совокупности базиса, потому что при вычитании из этой совокупности конечного числа векторов в ней по-прежнему остается их бесконечное число.

Рассмотрим решение этой проблемы на примере оператора $\hat{K}$. Уравнение (21.53) для определения собственных функций и собственных значений имеет вид

$$\hat{K}|k\rangle = k|k\rangle, \tag{22.43}$$

где k – собственное значение, $|k\rangle$ – собственный вектор оператора $\hat{K}$, принадлежащий собственному значению k. Будем решать это уравнение в базисном представлении. Удобно перейти к x-представлению. Умножим обе части (22.43) на $\langle x|$ слева:

$$\langle x|\hat{K}|k\rangle = k\langle x|k\rangle. \tag{22.44}$$

Преобразуя левую часть этого уравнения аналогично (22.29), находим

$$\langle x|\hat{K}|k\rangle = \int\langle x|\hat{K}|x'\rangle\langle x'|k\rangle\,dx' = -i\frac{d}{dx}\langle x|k\rangle, \tag{22.45}$$

где $\hat{K} = -i\hat{D}$. Обозначая $\langle x|k\rangle = \Psi_k(x)$, получаем вместо (22.44) уравнение для определения собственных значений и собственных функций:

$$-i\frac{d}{dx}\Psi_k(x) = k\Psi_k(x). \qquad (22.46)$$

Его решение

$$\Psi_k(x) = Ae^{ikx}, \qquad (22.47)$$

где A – произвольная постоянная, k – произвольный вещественный параметр, который является собственным значением оператора $-i\mathrm{d}/\mathrm{d}x$, входящего в (22.46). Функция $\Psi_k(x)$ для области $-\infty < x < \infty$ может быть принята в качестве собственной функции, принадлежащей собственному значению k. Она удовлетворяет условию (22.42).

Формально функция (22.47) удовлетворяет уравнению (22.46) не только при действительных, но и при комплексных значениях k. Однако при комплексных значениях k условие (22.42) не удовлетворяется и, следовательно, $\hat{K}$ не эрмитов оператор. Пространство функций, которые могут быть нормированы либо на единицу, либо на δ-функцию Дирака, называется *физическим гильбертовым пространством*. В математике гильбертовым пространством функции называется векторное пространство, которое содержит только собственные векторы, нормируемые на единицу Однако в квантовой механике чрезвычайно большая роль принадлежит несобственным векторам, которые не могут быть нормированы на единицу, а нормируются на δ-функцию Дирака. Это приводит к необходимости соответствующего расширения понятия гильбертова пространства. Принимается, что теорема о полноте базиса, образованного собственными векторами эрмитова оператора, справедлива также для физического гильбертова пространства, в названии которого для сокращения слово «физическое» обычно опускается.

Значение постоянной A в (22.47) находится из условия нормировки $\Psi_k(x)$ на δ-функцию и поэтому принимается равным $1/\sqrt{2\pi}$ [см. (22.25)]:

$$\langle k|k'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\langle k|x\rangle\langle x|k'\rangle\,\mathrm{d}x =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(k-k')x}\,\mathrm{d}x = \delta(k-k'), \qquad (22.48)$$

где $\langle x|k\rangle = \Psi_k(x)$ и учтено равенство (22.25). Таким образом, проекции вектора $|k\rangle$ в базисе векторов $|x\rangle$ задаются функциями $\Psi_k(x)$:

$$|k\rangle \to (1/\sqrt{2\pi})e^{ikx}. \qquad (22.49)$$

Поскольку $\hat{K}$ – эрмитов оператор, совокупность векторов $|k\rangle$ образует полный базис, по которому можно разложить произвольную функцию $|f\rangle$, принадлежащую гильбертову пространству:

$$f(k) = \langle k|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\langle k|x\rangle\langle x|f\rangle\,\mathrm{d}x =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx}f(x)\,\mathrm{d}x \qquad (22.50)$$

Разложение функции $|f\rangle$ по базису векторов $|x\rangle$ имеет вид

$$f(x) = \langle x|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|k\rangle\langle k|f\rangle\,\mathrm{d}k =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}f(k)\,\mathrm{d}k. \qquad (22.51)$$

Сравнение этих формул с (22.23) показывает, что преобразование Фурье дает переход от представления вектора в одном полном базисе $|\lambda\rangle$ к его представлению в другом полном базисе $|k\rangle$. Оба эти базиса одинаково пригодны для представления векторов, принадлежащих гильбертову пространству

Базис из векторов $|k\rangle$ генерируется эрмитовым оператором K, матричные элементы которого в этом базисе равны

$$\langle k|\hat{K}|k'\rangle = \\ = k'\langle k|k'\rangle = k'\delta(k-k') \qquad (22\,52)$$

Обозначим $\hat{X}$ - оператор, которым генерируется базис из векторов $|x\rangle$ Собственные векторы $|x\rangle$, по определению оператора $\hat{X}$, удовлетворяют уравнению

$$\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle, \qquad (22\,53)$$

и, следовательно, матричные элементы оператора $\hat{X}$ в этом базисе равны

$$\langle x'|\hat{X}|x\rangle = x\delta(x'-x) \qquad (22\,54)$$

Результат действия оператора $\hat{X}$ на вектор $|f\rangle$ обозначим $|\varphi\rangle$.

$$\hat{X}|f\rangle = |\varphi\rangle \qquad (22\,55)$$

Тогда

$$\langle x|\hat{X}|f\rangle = \int\langle x|\hat{X}|x'\rangle\langle x'|f\rangle\,dx' = \\ = xf(x) = \langle x|\varphi\rangle = \varphi(x) \qquad (22\,56)$$

Следовательно, $\varphi(x) = xf(x)$ и действие оператора $\hat{X}$ на вектор $|f\rangle$ сводится в x-представлении к умножению на x проекций $f(x)$ этого вектора:

$$\hat{X}|f(x)\rangle = |xf(x)\rangle, \qquad (22\,57)$$

где под $|xf(x)\rangle$ понимается кет-вектор, проекции которого на базисные векторы $|x\rangle$ равны $xf(x)$.

Коммутатор операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$. Действиям операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$ на кет-вектор $|f\rangle$ соответствуют в x-представлении следующие операции над проекциями вектора:

$$\hat{X}|f\rangle \to xf(x), \qquad (22\,58а)$$

$$\hat{K}|f\rangle \to -i\frac{df(x)}{dx} \qquad (22\,58б)$$

Следовательно,

$$\hat{X}\hat{K}|f\rangle \to -ix\frac{df(x)}{dx}, \qquad (22\,59а)$$

$$\hat{X}\hat{K}|f\rangle \to -i\frac{d}{dx}xf(x) \qquad (22\,59б)$$

и поэтому

$$[\hat{X},\hat{K}]|f\rangle \to -ix\frac{df(x)}{dx} + ix\frac{df(x)}{dx} + \\ + if(x) = if(x) \to i\hat{I}|f\rangle \qquad (22\,60)$$

Поскольку $|f\rangle$ – произвольный кет-вектор, из (22.60) получаем

$$[\hat{X},\hat{K}] = i\hat{I} \qquad (22\,61)$$

Это важное коммутационное соотношение между $\hat{X}$ и $\hat{K}$, которые являются основными операторами квантовой механики. Большинство других операторов квантовой механики выражается в виде функции от $\hat{X}$ и $\hat{\mathscr{P}} = \\ = \hbar\hat{K}$, где $\hbar$ – постоянная Планка.

Соотношение взаимности операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$. Матричные элементы операторов $\hat{X}$ и $\hat{K}$ в своих собственных базисах даются выражениями (22 54) и (22.52). Найдем матричный элемент оператора $\hat{X}$ в собственном базисе оператора $\hat{K}$:

$$\langle k|\hat{X}|k'\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx}xe^{ik'x}dx = \\ = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} xe^{i(k-k')x}dx = \\ = i\frac{d}{dk}\delta(k-k') = i\delta'(k-k'), \qquad (22.62)$$

где при переходе от первого интеграла ко второму произведена замена переменной интегрирования $x \to -x$, или, другими словами, учтено, что $\delta(k'-k)=\delta(k-k')$. Обозначим $f(k)$ проекции вектора $|f\rangle$ в базисе оператора $\hat{K}$. Из (22.62) следует, что проекции вектора $\hat{X}|f\rangle$ в этом базисе равны $i\mathrm{d}f(k)/\mathrm{d}k$. Проекции вектора $\hat{X}|f\rangle$ в собственном базисе $\hat{K}$ на основании (22.52) выражаются в виде $kf(k)$. С учетом (22.58) заключаем, что проекции векторов $\hat{X}|f\rangle$ и $\hat{K}|f\rangle$ в базисе оператора $\hat{X}$ равны соответственно $xf(x)$ и $-i\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$, а в базисе оператора $\hat{K}$ – соответственно $i\mathrm{d}f(k)/\mathrm{d}k$ и $kf(k)$.

23. Постулаты квантовой механики

Излагается абстрактная формулировка квантовой механики

Смысл аксиоматического представления физической теории. Физическая теория всегда возникает как результат наблюдений, опыта и экспериментальных исследований, приводящих к построению физической модели соответствующей области явлений. Модель формулируется и описывается на математическом языке и называется *теорией данной группы явлений*. Все обширное содержание теории можно свести к небольшому числу основных положений, из которых посредством логических и математических операций можно получить все следствия теории Совокупность этих основных положений принято называть *аксиомами* или *постулатами теории*. Вся классическая механика Ньютона базируется на трех постулатах – законах Ньютона, вся классическая электродинамика – на уравнениях Максвелла и т. д.

Изложение теории исходя из ее постулатов является наиболее кратким и в большинстве случаев наиболее изящным. Оно широко используется в теоретической физике. Однако при этом предполагается, что физическая модель и соотношение используемых в модели понятий с физической реальностью имеют ясное и непротиворечивое толкование, а само аксиоматическое изложение теории не затушевывает ее экспериментального происхождения. Аксиоматическая формулировка физической теории – результат экспериментальных и теоретических исследований, а отнюдь не инструмент этих исследований. Тем не менее это важный фактор физических исследований, потому что в наиболее ясной и краткой форме представляет проблему соотношения физической теории и физической реальности.

В первых четырех главах этой книги были изложены экспериментальные факты, которые привели к возникновению квантовой механики, а также основные положения квантовой механики в наиболее привычном представлении – координатном. Это представление кажется некоторой модификацией моделей классической физики и выглядит наиболее «естественным» и «понятным». Однако именно благодаря этому оно наименее приемлемо для изложения существа квантовой механики и часто приводит к его искажению. Например, квантовая механика излагается как теория, основанная на дифференциальном уравнении Шредингера, а затем говорится об «операторном методе» квантовой механики. При таком подходе невозможно вообще понять суть квантовой механики, потому что при этом не учитывается различие физической природы динамических переменных классической и

квантовой физики. Этим же обстоятельством обусловливаются некоторые «парадоксы» квантовой механики, которые по своей сути являются недоразумениями. Поэтому целесообразно сформулировать основные положения квантовой механики в абстрактном представлении, когда все эти трудности устраняются сами собой.

Постулаты квантовой механики. Целесообразно сформулировать основные положения квантовой механики для наиболее простого случая нерелятивистского движения отдельной частицы в одном измерении. Обобщение этих положений на случай многих частиц и многих измерений будет обсуждено в конце параграфа. Постулаты квантовой механики могут быть сформулированы в виде следующих четырех положений.

1 Состояние движения частицы представляется вектором $|\Psi(t)>$ в гильбертовом пространстве.

2. Независимые динамические переменные, соответствующие классическим координате x и импульсу p частицы, представляются эрмитовыми операторами $\hat{X}$ и $\hat{P}$, матричные элементы которых в собственном базисе оператора $\hat{X}$ равны

$$\langle x|\hat{X}|x'\rangle = x\delta(x-x'), \tag{23 1}$$

$$\langle x|\hat{P}|x'\rangle = -i\hbar\delta'(x-x'). \tag{23.2}$$

Другие динамические переменные, соответствующие классическим функциям $F(x,p)$, представляются эрмитовыми операторами $\hat{F}(\hat{X},\hat{P}) = F(x\to\hat{X}, p\to\hat{P})$.

3. В состоянии $|\Psi\rangle$ измерение динамической переменной $\hat{A}$ дает с вероятностью $\mathscr{P}(A) = |\langle A|\Psi\rangle|^2$ одно из собственных значений A оператора $\hat{A}$.

В результате этого измерения система переходит из состояния $|\Psi\rangle$ в состояние $|A\rangle$.

4. Вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ подчиняется уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle, \tag{23.3}$$

где $\hat{H} = \hat{H}(\hat{X},\hat{P})$ – оператор Гамильтона, получающийся из гамильтониана $H(x,p)$ соответствующей классической проблемы по правилу $\hat{H}(\hat{X},\hat{P}) = H(x\to\hat{X}, p\to\hat{P})$.

Смысл и содержание этих постулатов достаточно подробно были рассмотрены в x-представлении (см. гл. 4). Здесь необходимо сделать лишь несколько пояснительных замечаний.

В постулате 2 далеко не всегда понятно, как построить оператор $\hat{F}(\hat{X},\hat{P}) = F(x\to\hat{X}, p\to\hat{P})$. Пусть, например, $F = xp = px$. Поэтому не ясно, будет ли $\hat{F}(\hat{X},\hat{P}) = \hat{X}\hat{P}$ или $\hat{F}(\hat{X},\hat{P}) = \hat{P}\hat{X}$, хотя эти операторы различны $(\hat{X},\hat{P}\neq\hat{P}\hat{X})$. Универсального правила преодоления этой трудности не существует. В рассматриваемом случае используется прием симметризации и принимается, что $\hat{F}(\hat{X},\hat{P}) = (\hat{X}\hat{P}+\hat{P}\hat{X})/2$. Однако уже для второй степени или выше x или p в произведении этот прием не может быть применен. Задача сводится к нахождению такого правила написания оператора, которое приводило бы к согласию выводов теории с результатами экспериментов.

В постулате 3 в случае вырожденного собственного значения A для вычисления $\mathscr{P}(A)$ надо принять во внимание полную проекцию состояния $|\Psi\rangle$ на подпространство, принадлежащее вырожденному собственному значению. Например, если собственное значение A вырождено двукратно $(A = A_1 = A_2)$, то в простран-

стве векторов, принадлежащих этому собственному значению, можно построить некоторый ортонормированный базис $|A,1\rangle$ и $|A,2\rangle$ Тогда

$$\mathscr{P}(A) = |\langle A,1|\Psi\rangle|^2 + |\langle A,2|\Psi\rangle|^2 \quad (23\,4)$$

В случае непрерывного спектра собственных значений оператора $\hat{A}$ величина $|\langle A|\Psi\rangle|^2$ в постулате 3 дает не вероятность, а плотность вероятности, поскольку собственные векторы $|A\rangle$ в этом случае нормированы не на 1, а на δ-функцию. Полная вероятность получить при измерении какое-либо значение A равна, конечно, единице·

$$\mathscr{P} = \int \mathscr{P}(A)\mathrm{d}A = \int |\langle A|\Psi\rangle|^2 \mathrm{d}A = \\ = \int \langle\Psi|A\rangle\langle A|\Psi\rangle \mathrm{d}A = \langle\Psi|\hat{I}|\Psi\rangle = 1. \quad (23.5)$$

В частности, спектр собственных значений оператора координаты $\hat{X}$ непрерывен. Волновая функция $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$ позволяет находить не вероятность нахождения частицы в точке x, а плотность вероятности $|\Psi(x)|^2$; вероятность нахождения частицы в интервале $\mathrm{d}x$ вблизи x равна $|\Psi(x)|^2\,\mathrm{d}x$. Однако вектор $|\Psi\rangle$ содержит информацию не только о местонахождении частицы, но и об ее импульсе. Плотность вероятности для частицы иметь импульс p дается проекцией $\Psi(p) = \langle p|\Psi\rangle$ вектора состояния $|\Psi\rangle$ на базисный вектор $|p\rangle$ оператора $\hat{P}$. Существуют динамические переменные, для которых нет классического аналога. В этом случае оператор динамических переменных должен быть построен так, чтобы давать результаты, согласующиеся с экспериментом.

Обобщение постулатов на многие степени свободы. В этом случае модифицируется лишь постулат 2, остальные остаются без изменения. Этот постулат может быть сформулирован так:

N степеням свободы, относящимся к N декартовым координатам $x_1, x_2, \ldots, x_N$ классической системы, в квантовой теории соответствуют N взаимно коммутирующих операторов $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \ldots, \hat{X}_N$.

Собственный координатный базис $|x_1, x_2, \ldots, x_N\rangle$ этих операторов нормируется условиями

$$\langle x_1, x_2, \ldots, x_N|x'_1, x'_2, \ldots, x'_N\rangle = \\ = \delta(x_1 - x'_1)\delta(x_2 - x'_2)\ldots\delta(x_N - x'_N) \quad (23.6)$$

Связь векторов состояния $|\Psi\rangle$ с волновыми функциями $\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ в x-представлении и действия операторов $\hat{X}_i$ и $\hat{P}_i$ в этом представлении выражаются формулами

$$|\Psi\rangle \to \langle x_1, x_2, \ldots x_N|\Psi\rangle = \\ = \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N), \quad (23.7а)$$

$$\hat{X}_i|\Psi\rangle \to \langle x_1, x_2, \ldots, x_N|\hat{X}_i|\Psi\rangle = \\ = x_i\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N). \quad (23\,7б)$$

$$\hat{P}_i|\Psi\rangle \to \langle x_1, x_2, \ldots, x_N|\hat{P}_i|\Psi\rangle = \\ = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) \quad (23\,7в)$$

Операторы динамических переменных образуются по правилу

$$\hat{F}(\hat{X}_i, \hat{P}_i) = F(x_i \to \hat{X}_i, p_i \to \hat{P}_i)$$

Формулировка этих правил справедлива лишь в декартовых координатах, потому что только в них справедливо в x-представлении простое описание действия операторов $\hat{X}$ и $\hat{P}$ по схеме $\hat{X}_i \to x_i$, $\hat{P}_i \to -i\hbar\partial/\partial x_i$. Лишь после формулировки и записи уравнений в декартовых координатах для решения полученных дифференциальных уравнений можно переходить к любым другим координатам заменой переменных.

24. Различные представления квантовой динамики

Описываются различные представления квантовой динамики картины Шредингера, Гейзенберга и картина взаимодействия

Картина динамики Шредингера. Эволюция системы во времени описывается уравнением Шредингера (23.3), в котором операторы $i\hbar \mathrm{d}/\mathrm{d}t$, $\hat{X}$ и $\hat{P}$ от времени явно не зависят. Оператор $\hat{H}$ для консервативной системы также не зависит явно от времени. Но в принципе уравнение (23.3) справедливо и при явной зависимости $\hat{H}$ от времени. Вся эволюция системы описывается изменением вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ во времени, в то время как операторы динамических переменных от времени не зависят. Следовательно, вся квантовая динамика системы представлена изменением во времени вектора состояния. Такая картина квантовой динамики системы называется *картиной Шредингера*. Уравнением, описывающим квантовую динамику системы в этой картине, является уравнение Шредингера (23.3)

Рассмотрим случай, когда оператор $\hat{H}$ не зависит явно от времени. С учетом (21.92) видно, что решение уравнения (23.3) имеет вид

$$|\Psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{i\hat{H}t/\hbar}|\Psi(0)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(0)\rangle, \tag{24 1}$$

где

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar).$$

Если выражающий экспоненту ряд сходится, то (21.1) дает решение уравнения Шредингера, которое полезно для многих применений. Заметим, что в тех случаях, когда ряд не сходится, формула (24.1) может быть тем не менее использована для выработки приемов, с помощью которых может быть найдено приближенное решение.

Оператор

$$\hat{U}(t) = \mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{24 2а}$$

удовлетворяет операторному уравнению

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{U} = \hat{H}\hat{U} \tag{24 2б}$$

и называется *пропагатором*. Он осуществляет преобразование вектора состояния от одного момента времени к другому. Поскольку оператор $\hat{H}$ эрмитов, пропагатор $\hat{U}$ унитарен [см. (24.2а)]:

$$\hat{U}^{+}(t)\hat{U}(t) = \hat{I}. \tag{24 3}$$

Унитарность оператора $\hat{U}(t)$ обеспечивает сохранение нормы вектора состояния в процессе его изменения во времени:

$$\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(0)|U^{+}(t)\hat{U}(t)|\Psi(0)\rangle = \\ = \langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle, \tag{24.4}$$

где

$$\langle\Psi(t)| = \langle\Psi(0)|\hat{U}^{+}(t), |\Psi(t)\rangle = \\ = U(t)|\Psi(0)\rangle \tag{24 5}$$

Таким образом, нормировка вектора состояния сохраняется с течением времени, меняется лишь его «направление» в гильбертовом пространстве. Изменение вектора состояния со временем сводится к его «вращению» в гильбертовом пространстве.

При явной зависимости $\hat{H}$ от времени имеется искушение записать решение уравнения (23.3) аналогично (24.1) в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}(t')\mathrm{d}t'\right]|\Psi(0)\rangle \tag{24.6}$$

Формально (24.6) удовлетворяет уравнению (23.3), однако не представляет решения, так как экспоненциальный оператор не может быть опеределен степенным рядом. Это обусловле-

но некоммутативностью операторов $\hat{H}(t)$, относящихся к разным моментам времени

$$\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) - \hat{H}(t_2)\hat{H}(t_1) \neq 0 \quad (t_1 \neq t_2) \quad (24.7)$$

Для нахождения оператора $\hat{U}(t)$ в этом случае и представления с его помощью решения в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(0)\rangle \quad (24.8)$$

разобьем интервал времени $(0, t)$ на N участков одинаковой длины Δ ($t = N\Delta$), причем Δ выбирается очень малым, а N соответственно очень большим. Решение уравнения Шредингера (23.3) для $t = \Delta$ можно с точностью до величин первого порядка по Δ представить в виде

$$|\Psi(\Delta)\rangle = |\Psi(0)\rangle + \Delta\left(\frac{d|\Psi\rangle}{dt}\right)_0 =$$

$$= |\Psi(0)\rangle - \frac{i\Delta}{\hbar}\hat{H}(0)|\Psi(0)\rangle =$$

$$= \left[1 - \frac{i\Delta}{\hbar}\hat{H}(0)\right]|\Psi(0)\rangle \quad (24.9)$$

С точностью до величин первого порядка по Δ равенство (24.9) в экспоненциальной форме записывается в виде соотношения

$$|\Psi(\Delta)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta\hat{H}(0)\right]|\Psi(0)\rangle \quad (24.10)$$

Аналогично находим

$$|\Psi(2\Delta)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta\hat{H}(\Delta)\right]|\Psi(\Delta) =$$

$$= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta\hat{H}(\Delta)\right]\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta\hat{H}(0)\right]|\Psi(0)\rangle \quad (24.11)$$

Продолжая этот процесс, окончательно получаем

$$|\Psi(t)\rangle = \left\{\prod_{m=0}^{N-1}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta\hat{H}(m\Delta)\right]\right\}|\Psi(0)\rangle. \quad (24.12)$$

Ввиду некоммутативности операторов $\hat{H}$ для различных моментов времени нельзя в (24.12) произвести сложение показателей экспонент и при $\Delta \to 0$ перейти к интегралу, получив формулу вида (24.6). Необходимо дать такое определение оператора $\hat{U}(t)$, которое обеспечивало бы более позднее применение оператора $\hat{H}(t_2)$ по сравнению с оператором $\hat{H}(t_1)$, если $t_2 > t_1$. Другими словами, оператор $\hat{H}(t)$ должен стоять левее всех операторов, относящихся к предшествующим моментам времени. Такое определение дается с помощью процедуры упорядочения интеграла по времени, обозначаемой символом $\hat{T}$, которая математически выражается в виде

$$\hat{U}(t) = \hat{T}\{\exp[-(i/\hbar)\int_0^t \hat{H}(t')dt']\} =$$

$$= \lim_{N\to\infty}\prod_{m=0}^{N-1}\exp[-(i/\hbar)\hat{H}(m\Delta)\Delta]. \quad (24.13)$$

Оператор (24.13) связывает векторы состояния $|\Psi(0)\rangle$ и $|\Psi(t)\rangle$ формулой (24.8). Он унитарен, поскольку представляет собой произведение унитарных операторов. Следовательно, и при явной зависимости гамильтониана $\hat{H}$ от времени изменение вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ во времени является «вращением» в гильбертовом пространстве. В общем случае пропагатор $\hat{U}(t_2, t_1)$, описывающий переход от вектора состояния $|\Psi(t_1)\rangle$ к вектору состояния $|\Psi(t_2)\rangle$, имеет вид [см. (24.13)]

$$\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{T}\{\exp[-(i/\hbar)\int_{t_1}^{t_2}\hat{H}(t')dt']\}. \quad (24.14)$$

Нетрудно доказать, что он удовлетворяет следующим условиям:

$$\hat{U}(t_3, t_2)\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{U}(t_3, t_1),$$
$$\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{U}^{-1}(t_2, t_1) = \hat{U}(t_1, t_2). \quad (24.15)$$

Картиина динамики Гейзенберга. В картине Шредингера динамика системы представляется вращением вектора состояния в гильбертовом пространстве, базис пространства неподвижен и операторы динамических переменных не зависят от времени в этом базисе. Можно по своему усмотрению привести базис во вращательное движение. В результате вращение вектора состояния относительно базиса изменится, а операторы станут зависимыми от времени. Динамика системы при этом распределится соответствующим образом между динамикой операторов и динамикой вектора состояния. Такое распределение динамики можно произвести бесчисленными способами, выбирая различные «вращения» базиса. Один из крайних случаев, когда вся динамика переносится на вектор состояния, называется *картиной Шредингера*. Другой крайний случай, когда вся динамика переносится на операторы, называется *картиной Гейзенберга*. В картине Гейзенберга вектор состояния постоянен. Промежуточные случаи называются *промежуточными картинами динамики*. Все эти картины динамики совершенно эквивалентны. Из промежуточных картин наиболее важной является *представление взаимодействия*, используемое в нестационарной теории возмущений (см. § 48). Обозначая операторы и векторы в картине Шредингера индексами Ш, а в картине Гейзенберга – индексами Г, запишем уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \hat{H}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle \qquad (24.16)$$

Среднее значение динамической переменной, представляемой в картине Шредингера независимым от времени оператором $\hat{A}_{\text{ш}}$ в состоянии $|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle$, дается формулой

$$\langle A(t)\rangle = \langle\Psi_{\text{ш}}(t)|\hat{A}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \\ = \langle\Psi_{\text{ш}}(0)|\hat{U}^{+}(t)\hat{A}_{\text{ш}}\hat{U}(t)|\Psi_{\text{ш}}(0)\rangle, \qquad (24.17)$$

где использована формула (24.8). Зависящий от времени оператор

$$\hat{A}_{\text{г}}(t) = \hat{U}^{+}(t)\hat{A}_{\text{ш}}\hat{U}(t) \qquad (24.18)$$

является оператором динамической переменной A в картине Гейзенберга. Не зависящий от времени вектор состояния $|\Psi(0)\rangle$ может рассматриваться как вектор состояния в картине Гейзенберга

$$|\Psi_{\text{г}}\rangle = |\Psi_{\text{ш}}(0)\rangle. \qquad (24.19)$$

Само собой разумеется, вместо $|\Psi(0)\rangle$ в качестве не зависящего от времени вектора состояния в картине Гейзенберга можно взять вектор $|\Psi_{\text{ш}}(t_0)\rangle$, но использовать при этом для вычисления $\hat{A}_{\text{г}}(t)$ в (24.18) пропагатор (24.14).

Уравнение движения для операторов $\hat{A}_{\text{г}}(t)$ в картине Гейзенберга получается непосредственно дифференцированием (24.18) по времени:

$$i\hbar d\hat{A}_{\text{г}}/\mathrm{d}t = \hat{A}_{\text{г}}\hat{H}_{\text{г}} - \hat{H}_{\text{г}}\hat{A}_{\text{г}} = [\hat{A}_{\text{г}}\,\hat{H}_{\text{г}}] \qquad (24.20)$$

Это уравнение является *уравнением движения в картине Гейзенберга*. Оно эквивалентно уравнению Шредингера, но в нерелятивистской квантовой механике применяется реже. Однако в релятивистской квантовой теории поля более предпочтительна во многих случаях картина динамики Гейзенберга.

Картиина взаимодействия. Рассмотрим наиболее важный случай промежуточной картины, когда оператор Гамильтона $\hat{H}_{\text{ш}}$ состоит из не зависящей от времени части $\hat{H}^{(0)}_{\text{ш}}$ и зависящей от времени части $\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t)$:

$$\hat{H}_{\text{ш}}(t) = \hat{H}^{(0)}_{\text{ш}} + \hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t). \qquad (24.21)$$

Уравнение Шредингера для вектора

состояния $|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle$ имеет вид

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = [\hat{H}^{(0)}_{\text{ш}} + \hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t)]\,|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle. \tag{24.22}$$

Перейдем к промежуточной картине, в которой вращение базиса генерируется оператором $\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}(t)$, удовлетворяющим уравнению

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}} = \hat{H}^{(0)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}. \tag{24 23}$$

Если бы в (22.21) было $\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t) = 0$, то с помощью оператора $\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}$ можно было бы полностью снять вращение с вектора состояния и перейти к картине Гейзенберга. Однако при $\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t) \neq 0$ оператор $\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}$ снимает с вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ лишь часть вращения Остальная часть вращения генерируется гамильтонианом $\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}(t)$. Очевидно, что

$$|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}(t, t_0)\,|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle, \tag{24.24}$$

где $|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle$ – вектор состояния во вращающемся базисе. Отметим, что в (24.24) все величины относятся к моменту времени t, а момент времени t_0 характеризует начало отсчета времени, поскольку $\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}(t, t_0) = \hat{I}$. Индекс «в» указывает, что этот вектор характеризует состояние в картине взаимодействия. Из (22.24) следует, что

$$|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle = \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}(t, t_0)\,|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle \tag{24 25}$$

и поэтому

$$|\Psi_{\text{в}}(t_0)\rangle = |\Psi_{\text{ш}}(t_0)\rangle,$$

т. е. при $t = t_0$ кет-вектор состояния в картине взаимодействия совпадает с кет-вектором в картине Шредингера. Это означает, что в этот момент осуществляется переход во вращающийся базис.

Уравнение для $|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle$ может быть найдено дифференцированием (24.25) по времени:

$$\begin{aligned}
&-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle = \\
&= -\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}\hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle - \frac{\hbar}{\imath}\hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \\
&= -\hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{H}^{(0)}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}(t)> + \\
&+ \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}(\hat{H}^{(0)}_{\text{ш}} + \hat{H}^{(1)}_{\text{ш}})|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \\
&= \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}\rangle = \\
&= \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \\
&= \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}|\Psi_{\text{в}}(t))
\end{aligned} \tag{24.26}$$

Принимая во внимание, что

$$\hat{H}^{(1)}_{\text{в}}(t) = \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}} \tag{24 27}$$

– гамильтониан $\hat{H}^{(1)}_{\text{ш}}$ во вращающемся базисе, окончательно запишем уравнение (24.26) в виде

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle = \hat{H}^{(1)}_{\text{в}}(t)\,|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle. \tag{24 28}$$

Следовательно, эволюция вектора состояния в картине взаимодействия определяется гамильтонианом $\hat{H}^{(1)}_{\text{в}}$. Зависимость операторов динамических переменных от времени во вращающемся базисе опеределяется оператором $\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}$ в соответствии с (24.18) формулой

$$\hat{A}_{\text{в}}(t) = \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{A}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}, \tag{24 29}$$

а уравнение движения для операторов в картине взаимодействия дается формулой (24 20) в виде

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{A}_{\text{в}} = (\hat{A}_{\text{в}}\hat{H}_{\text{в}} - \hat{H}_{\text{в}}\hat{A}_{\text{в}}) = [\hat{A}_{\text{в}}, \hat{H}_{\text{в}}]. \tag{24 30}$$

Физические результаты теории в картине взаимодействия и в картине Шредингера, конечно, одни и те же, как это следует из соотношений

$$\langle A_{\text{ш}}|\Psi_{\text{ш}}(t)\rangle = \langle A_{\text{в}}(t)|\Psi_{\text{в}}(t)\rangle, \tag{24 31}$$

$$\begin{aligned}
\hat{A}_{\text{в}}(t)\,|A_{\text{в}}(t)\rangle &= \hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{A}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)}_{\text{ш}}\hat{U}^{(0)+}_{\text{ш}}|A_{\text{ш}}\rangle = \\
&= U^{(0)+}_{\text{ш}}\hat{A}_{\text{ш}}|A_{\text{ш}}\rangle = A\,|A_{\text{в}}(t)\rangle,
\end{aligned} \tag{24 32}$$

которые доказываются с помощью (24.24) и (24.29).

Стационарные состояния. Пропагатор $\hat{U}(t)$ в картине Шредингера наиболее естественно выразить в энергетическом представлении. В качестве ортонормированного базиса в этом случае берутся собственные векторы $|E\rangle$ не зависящего от времени оператора Гамильтона $\hat{H}$, принадлежащие собственным значениям энергии E. Векторы $|E\rangle$ удовлетворяют не зависящему от времени уравнению Шредингера:

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle. \tag{24.33}$$

Вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ по формуле (21.74) может быть представлен в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\Psi(t)\rangle = \sum_E a_E(t)|E\rangle, \tag{24.34}$$

где $a_E(t) = \langle E|\Psi(t)\rangle$. Применяя слева к обеим частям равенства (24.34) оператор $\imath\hbar\dfrac{\partial}{\partial t} - \hat{H}$, получаем

$$(\imath\hbar\partial/\partial t - \hat{H})|\Psi(t)\rangle = 0 = \sum_E \left[\frac{\imath\hbar \mathrm{d}a_E(t)}{\mathrm{d}t} - Ea_E(t)\right]|E\rangle. \tag{24.35}$$

Отсюда из-за полноты и ортонормированности базиса $|E\rangle$ получаем уравнения для каждого значения E

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_E}{\mathrm{d}t} = Ea_E(t), \tag{24.36}$$

решения которых

$$a_E(t) = a_E(0)\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar}. \tag{24.37}$$

Следовательно [см. (24.34)],

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\Psi(0)\rangle \mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar}. \tag{24.38}$$

Сравнивая (24.38) с определением пропагатора (24.8), получаем

$$\hat{U}(t) = \sum |E\rangle\langle E|\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar}. \tag{24.39}$$

Для непрерывного спектра собственных значений E сумма в (24.39) заменяется интегралом. Состояние, описываемое зависящими от времени векторами

$$|E(t)\rangle = |E\rangle\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar}, \tag{24.40}$$

называется *стационарным*. Такое название обусловлено тем, что в этом состоянии вероятность $\mathscr{P}(A)$ получить в измерении динамической переменной, представляемой оператором $\hat{A}$, значение A не зависит от времени:

$$\mathscr{P}(A,t) = |\langle A|E(t)\rangle|^2 = |\langle A|E\rangle \mathrm{e}^{\imath Et/\hbar}|^2 = |\langle A|E\rangle|^2 = \mathscr{P}(A,0). \tag{24.41}$$

Таким образом,
понятие стационарного состояния не означает его независимости от времени, а отражает лишь независимость от времени результатов измерения динамических переменных

Пример. 24.1. Рассмотрим линейный осциллятор в представлении чисел заполнения состояний (линейный осциллятор в x-представлении см. § 27).

Гамильтониан линейного осциллятора

$$\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + D\hat{x}^2/2 \tag{24.42}$$

при переходе к операторам

$$\hat{P} = \hat{p}/\sqrt{m\hbar\omega},\ \hat{X} = \hat{x}\sqrt{D/(\hbar\omega)} \tag{24.43}$$

принимает вид

$$\hat{H} = (\hbar\omega/2)(\hat{X}^2 + \hat{P}^2). \tag{24.44}$$

Коммутатор операторов $\hat{X}$ и $\hat{P}$ равен

$$[\hat{X},\hat{P}] = \sqrt{\frac{D}{\hbar\omega}}\cdot\frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}[\hat{x},\hat{p}] = \frac{1}{\hbar}[\hat{x},\hat{p}] = \imath. \tag{24.45}$$

Для дальнейших вычислений це-

лесообразно перейти к оператору

$$\hat{a} = (\hat{X} + \imath\hat{P})/\sqrt{2} \qquad (24\,46а)$$

и сопряженному с ним оператору

$$\hat{a}^+ = (\hat{X} - \imath\hat{P})/\sqrt{2}, \qquad (24.46б)$$

которые не являются эрмитовыми. Из (24.46) следует, что

$$\hat{a}\hat{a}^+ = (\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - \imath[\hat{X}, \hat{P}])/2 = \\ = {}^1/_2(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 + 1), \qquad (24.47а)$$

$$\hat{a}^+\hat{a} = (\hat{X}^2 + \hat{P}^2 + i[\hat{X}, \hat{P}])/2 = \\ = {}^1/_2(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1), \qquad (24.47б)$$

и поэтому

$$\hat{X}^2 + \hat{P}^2 = \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} = 2a^+\hat{a} + 1, \qquad (24.48а)$$

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \qquad (24.48б)$$

С учетом (24.48 а) можно представить гамильтониан (24.43) в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + {}^1/_2) = \hbar\omega(\hat{N} + {}^1/_2), \qquad (24.49)$$

где оператор

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} \qquad (24.50)$$

является эрмитовым.

Обозначим $|n\rangle$ собственный вектор оператора $\hat{N}$, принадлежащий собственному значению n. Собственный вектор $|n\rangle$ предполагается нормированным $\langle n|n\rangle = 1$. Докажем, что собственные значения оператора $\hat{N}$ неотрицательны. Из соотношений

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = (\langle n|\hat{a}^+)(\hat{a}|n\rangle) = \\ = |\langle\hat{a}|n\rangle)|^2 \geqslant 0,\ \hat{N}|n\rangle = n|n\rangle,\ \langle n|\hat{N}|n\rangle = \\ = n\langle n|n\rangle = n \qquad (24\,51)$$

следует неравенство $n \geqslant 0$, которое требовалось доказать.

Кет-вектор $a^+|n\rangle$ является собственным вектором оператора N, принадлежащим собственному значению $n + 1$, как это следует из соотношений

$$\hat{N}(a^+|n\rangle) = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle = \hat{a}^+(\hat{a}^+\hat{a} + 1)|n\rangle = \\ = \hat{a}^+(\hat{N} + 1)|n\rangle = (n + 1)\hat{a}^+|n\rangle, \qquad (24.51)$$

если принять во внимание, что кет-вектор $\hat{a}^+|n\rangle$ не равен нулю. Справедливость последнего утверждения обосновывается вычислением квадрата модуля этого вектора:

$$|\hat{a}^+|n\rangle|^2 = (\langle n|\hat{a})(\hat{a}^+|n\rangle) = \langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle = \\ = \langle n|\hat{a}^+\hat{a} + 1|n\rangle = \langle n|\hat{N} + 1|n\rangle = \\ = (n + 1)\langle n|n\rangle = n + 1 \geqslant 1, \qquad (24.52)$$

поскольку $n \geqslant 1$.

Аналогично показывается, что кет-вектор $\hat{a}|n\rangle$ при $n \neq 0$ является собственным вектором $\hat{N}$, принадлежащим собственному значению $n - 1$, а при $n = 0$ и только при $n = 0$ он является нулевым вектором, т. е. $a|0\rangle = 0$:

$$\hat{N}(a|n\rangle) = (\hat{a}^+\hat{a})\hat{a}|n\rangle = (\hat{a}\hat{a}^+ - 1)\hat{a}|n\rangle = \\ = (\hat{a}\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a})|n\rangle = \hat{a}(\hat{a}^+\hat{a} - 1)|n\rangle = \\ = \hat{a}(\hat{N} - 1)|n\rangle = \hat{a}(n - 1)|n\rangle = \\ = (n - 1)\hat{a}|n\rangle. \qquad (24.53)$$

Так как $n \geqslant 0$, то $a|0\rangle = 0$.

Из (24.51) и (24.53) заключаем, что действие операторов a и a^+ на собственные векторы оператора $\hat{N}$ дает другие собственные векторы оператора $\hat{N}$, за исключением действия оператора $\hat{a}$ на вектор $|0\rangle$. Действуя повторно операторами $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$ на вектор $|n\rangle$, можно получить последовательность собственных векторов оператора N, принадлежащих собственным значениям n, $n + 1$, $n + 2$, $n + 3$, ... и $n - 1$, $n - 2$, $n - 3$, ... Во втором случае процесс ограничен условием неотрицательности собственного значения, однако нулевое собственное значение оператора $\hat{N}$ не исключается. Кет-вектор с нулевым собственным значением обозначается $|0\rangle$ и для него $\hat{a}|0\rangle = 0$, где справа стоит нулевой вектор. Повторное применение оператора a^+ к вектору $|0\rangle$ дает последовательность собственных векторов оператора $\hat{N}$, принадлежащих собствен-

ным значениям этого оператора, составляющим последовательность целых положительных чисел $n = 0, 1, 2, \ldots$ Это означает, что собственные значения энергии гамильтониана (24.49)

$$E_n = \hbar\omega(n + {}^1/_2). \tag{24.54}$$

Поскольку вектор $a^+ |n\rangle$ пропорционален нормированному собственному вектору $|n+1\rangle$, можно выбрать фазу нормированного вектора $|n\rangle$ так, чтобы было

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}}\hat{a}^+ |n\rangle. \tag{24.55}$$

Отсюда

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}^+ |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \times$$

$$\times (\hat{a}^+)^2 |n-2\rangle = \ldots = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n |0\rangle. \tag{24.56}$$

Базисные векторы $|n\rangle$ ортонормированы.

Из (24.55) находим матричные элементы оператора a^+:

$$\langle n' | \hat{a}^+ | n\rangle = \sqrt{n+1}\langle n' | n+1\rangle =$$

$$= \sqrt{n+1}\,\delta_{n',n+1}. \tag{24.57}$$

Так как $a = (a^+)^+$, то матричные элементы оператора $\hat{a}$

$$\langle n' | \hat{a} | n\rangle = \sqrt{n}\,\delta_{n',n-1}. \tag{24.58}$$

Матрицы операторов $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$ имеют вид

$$\hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & . \\ . & & & . & . & . \end{pmatrix},$$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & . \\ . & . & . & . & . & . & . \end{pmatrix}. \tag{24.59}$$

Из (24.46) получаем операторы

$$\hat{X} = (\hat{a}^+ + \hat{a})/\sqrt{2},$$

$$\hat{P} = i(\hat{a}^+ - \hat{a})/\sqrt{2}, \tag{24.60}$$

матричные представления которых следуют из (24.59):

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & . \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & . \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{pmatrix},$$

$$\hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & . \\ 1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & . \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{pmatrix}. \tag{24.61}$$

Вектор произвольного состояния $|\Psi(t)\rangle$ может быть представлен в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i(n+1/2)\omega t} |n\rangle. \tag{24.62}$$

Задачи

5.1. Вычислить коммутатор $[e^{ia\hat{p}/\hbar}, \hat{x}]$

5.2. Вычислить функцию $e^{ia\hat{p}/\hbar}\Psi(x)$

5.3. В момент $t = 0$ вектор состояния гармонического осциллятора задан соотношением $|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$. Найти вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ системы в момент времени t и вычислить $\langle x\rangle$, $\langle p\rangle$

5.4. Вычислить в состоянии $|n\rangle$ линейного осциллятора $\langle x\rangle$, $\langle p\rangle$, $\langle(\Delta x)^2\rangle$ и $\langle(\Delta p)^2\rangle$

5.5. Известно, что $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 1$ Найти $\hat{A}\hat{B}^2 - \hat{B}^2\hat{A} = ?$

Ответы

5.1. $a\exp(ia\hat{p}/\hbar)$ **5.2.** $\Psi(x + a)$ **5.3.** $\Sigma c_n \exp[-i(n + {}^1/_2)\omega t]|n\rangle$, $\sqrt{\hbar\omega/D}\Sigma\sqrt{(n+1)/2}\times$ $\times(c_n c^*_{n+1}e^{i\omega t} + c^*_n c_{n+1}e^{-i\omega t})$; $i\sqrt{m\hbar\omega}\sum_n\sqrt{(n+1)/2}(c_n c^*_{n+1}e^{i\omega t} - c^*_n c_{n+1}e^{-i\omega t})$. **5.4.** 0; 0, $(n + {}^1/_2)\hbar\omega/D$; $(n + {}^1/_2)m\hbar\omega$ **5.5.** $2\hat{B}$

6

ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДВИЖЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ

Характер энергетического спектра частицы определяется в первую очередь областью движения – для конечной области он дискретен, для бесконечной – непрерывен. Спектры других динамических переменных также зависят от области изменения переменных. Потенциальный барьер для микрочастиц не составляет непреодолимого препятствия.

25
Свободное движение частицы

26
Частица в одномерной потенциальной яме

27
Линейный гармонический осциллятор

28
Движение в поле центральной силы. Ротатор

29
Прохождение микрочастиц через потенциальный барьер

25. Свободное движение частицы

Обсуждается свободное движение частицы в неограниченном пространстве и возможность его приближенного представления посредством нормирования волновых функций на длину периодичности

Волновые функции. В случае свободного движения внешние силы отсутствуют. Ограничимся рассмотрением движения в одном измерении. Оператор Гамильтона $\hat{H}$ и уравнение Шредингера можно записать следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \tag{25.1}$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tag{25.2}$$

Положив

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\Psi_0(x), \tag{25.3}$$

получим для $\Psi_0(x)$ уравнение

$$\frac{d^2\Psi_0}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_0 = 0, \tag{25.4}$$

решение которого

$$\Psi_0(x) = Ae^{ip_x x/\hbar} + Be^{-ip_x x/\hbar}, \tag{25.5}$$

где учтено, что импульс p_x свободной частицы связан с ее энергией соотношением $p_x = \sqrt{2mE}$, A и B – произвольные постоянные.

Первое слагаемое в (25.5) описывает движение частицы в положительном направлении оси X, а второе – в отрицательном. Чтобы в этом убедиться, надо вернуться к функции (25.3) и посмотреть [с учетом (25.5)], в каком направлении перемещаются точки постоянной фазы у первого и второго слагаемых функции (25.3). Например, условие постоянства фазы первого члена имеет вид $Et - p_x x = \text{const}$. Дифференцируя это равенство по t, убеждаемся, что фазовая скорость направлена вдоль положительного направления оси X. Аналогично анализируется второе слагаемое функции (25.5). Рассматривая для определенности движение в положительном направлении, необходимо положить $B = 0$. Тогда на основании (25.3) замечаем, что волновая функция свободной частицы имеет вид плоской волны:

$$\Psi(x, t) = Ae^{-i(Et - p_x x)/\hbar} \tag{25.6}$$

Уравнение (25.4) имеет однозначное, конечное и непрерывное решение при любой энергии E. Это означает, что спектр энергий свободной частицы непрерывен.

Очевидно, что скобки Пуассона $[\hat{H}, \hat{p}_x]$ в случае свободной частицы равны нулю:

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = 0 \tag{25.7}$$

Следовательно, импульс свободной частицы – интеграл движения, т. е. импульс свободной частицы равен постоянной величине. Кроме того, из равенства нулю коммутатора (25.7) следует, что энергия свободной частицы и ее импульс являются одновременно измеримыми величинами

Нормировка на длину периодичности. Поскольку спектр собственных значений свободной частицы непрерывен, нормировка собственных функций на единицу невозможна, так как

$$\int_{-\infty}^{x} \Psi^*\Psi dx = A^2 \int_{-\infty}^{x} dx = \infty, \tag{25.8}$$

и следует пользоваться условием нормировки на δ-функцию. Однако вместо этого часто пользуются способом нормировки на *длину периодичности*, который заключается в следующем. Предположим, что нас интересует движение частицы на участке длиной L. В этом случае можно рассматривать не все бесконечное пространство, а лишь участок длины L. Вне этого

участка волновую функцию можно считать периодически повторяющейся, т. е. можно наложить на волновую функцию следующее условие периодичности:

$$\Psi_0(x + L) = \Psi_0(x). \tag{25.9}$$

Ясно, что после этого частица уже не может считаться полностью свободной, ее движение ограничено условием (25.9). Благодаря этому спектр энергии частицы перестает быть непрерывным. Однако, если длина L выбрана достаточно большой, отличие движения частицы от свободного может быть сколь угодно малым.

Спектр энергии может быть найден из условия (25 9), которое с учетом (25.6) принимает вид

$$Ae^{i(x+L)p_x/\hbar} = Ae^{ixp_x/\hbar} \tag{25 10}$$

или

$$e^{ip_xL/\hbar} = 1 \tag{25 11}$$

Следовательно, p_x не может принимать произвольные значения, а может принимать лишь дискретный ряд значений p_{xn}, определяемых на основании (25.11) равенством

$$p_{xn} = 2\pi\hbar n_x/L, \tag{25 12}$$

где n_x – целое число. Таким образом, введение условия периодичности (25.9) приводит к переходу от непрерывного спектра к дискретному:

$$E_n = p_{xn}^2/(2m) = 2\pi^2\hbar^2 n_x^2/(mL^2) \tag{25.13}$$

В дискретном спектре необходимо воспользоваться условием ортонормированности (17.23), которое в данном случае имеет вид

$$\delta_{nn'} = \int_{-L/2}^{L/2} \Psi_{on}^* \Psi_{on} dx = A^2 \int_{L,2}^{L/2} e^{2\pi i(n-n')x} dx =$$

$$= A^2 L \frac{\sin \pi(n-n')}{\pi(n-n')} = \begin{cases} A^2 L & (n = n'), \\ 0 & (n \neq n'). \end{cases} \tag{25.14}$$

Отсюда следует, что

$$A^2 L = 1, \; A = 1/\sqrt{L}, \tag{25 15}$$

и система ортонормированных функций записывается следующим образом:

$$\Psi_{on}(x) = e^{ip_{xn}x/\hbar} L^{-1,2} = L^{-1,2} e^{ik_{xn}x},$$

$$p_{xn} = 2\pi\hbar n_x/L, \; k_{xn} = 2\pi n_x/L \tag{25 16}$$

Воспользовавшись формулой (25.13) для собственных значений энергии, нетрудно убедиться, что если L имеет макроскопические размеры, то дискретные уровни E_n находятся очень близко друг к другу, почти сливаясь в непрерывный спектр. Благодаря этому при использовании вместо волновых функций непрерывного спектра волновых функций с нормировкой на длину периодичности мы допускаем не очень большую погрешность, но зато часто очень сильно упрощаем вычисления и интерпретацию полученных результатов. Не следует забывать, что все же эти результаты приближенные и спектр свободного движения в неограниченной области является непрерывным.

Непрерывный спектр. В случае непрерывного спектра волновое число k_x принимает непрерывный ряд значений, а волновая функция

$$\Psi_{k_x}(x) = A_1 e^{ik_x x} \tag{25 17}$$

Условие нормировки на δ-функцию имеет вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{k_x}^*(x) \Psi_{k_x}(x) dx =$$

$$= A_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k_x - k_x')x} dx = \delta(k_x - k_x'). \tag{25 18}$$

В теории интегралов Фурье доказывается равенство

$$(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx = \delta(k - k'). \tag{25 19}$$

Сравнение (25.18) с (25.19) показывает, что $A_1 = 1/\sqrt{2\pi}$, и система функций непрерывного спектра, нормированных на δ-функцию, приобретает вид

$$\Psi_{k_x}(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{\imath k_x x},\ k_x = p_x/\hbar \qquad (25.20)$$

Плотность заряда и плотность тока. Из (25.6) вытекает, что

$$\partial\Psi/\partial x = (\imath p_x/\hbar)\Psi,\ \partial\Psi^*/\partial x = -(\imath p_x/\hbar)\Psi^*,$$

поэтому (16.20) для плотности тока и заряда выражаются формулами

$$j_x = [\imath q\hbar/(2m)](\Psi\partial\Psi^*/\partial x - \Psi^*\partial\Psi/\partial x) =$$

$$= (qp_x/m)\Psi^*\Psi = (qp_x/m)|A|^2, \qquad (25.21а)$$

$$\rho = q\Psi^*\Psi = q|A|^2, \qquad (25\ 21б)$$

т. е.

$$j_x = \rho p_x/m = \rho v_x, \qquad (25\ 22)$$

что находится в согласии с выражением для плотности тока, известным из классической электродинамики.

Для упрощения написания формул все вычисления в этом параграфе проводились применительно к одной координате. Аналогичные вычисления справедливы для двух других координат и волновую функцию свободной частицы в трех измерениях $\Psi(\mathbf{r}, t)$ можно представить как произведение

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(x, t)\Psi(y, t)\Psi(z, t). \qquad (25\ 23)$$

причем каждая из функций в правой части равенства определяется формулой вида (25.6). Волновая функция свободной частицы в трех измерениях

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{-i(Et - \mathbf{p}\,\mathbf{R})/\hbar}, \qquad (25.24а)$$

где

$$\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z,$$
$$E = p^2/(2m) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m), \qquad (25\ 24б)$$

$A = (2\pi)^{-3/2}$ – нормировочная постоянная. При нормировке на объем периодичности аналогично условию (25.15) находим нормировочную постоянную:

$$A = (L_x L_y L_z)^{-1/2}, \qquad (25\ 25)$$

где L_x, L_y, L_z – длины периодичности в направлении осей X, Y, Z соответственно. Волновая функция при этом равна

$$\Psi_{n_x n_y n_z} = (L_x L_y L_z)^{-1/2} e^{\imath(k_{n_x}x + k_{n_y}y + k_{n_z}z)}, \qquad (25\ 26а)$$

$$k_{n_x} = 2\pi n_x/L_x,\ k_{n_y} = 2\pi n_y/L_y, \qquad (25.26б)$$
$$k_{n_z} = 2\pi n_z/L_z,$$

где n_x, n_y, n_z – целые независимые числа.

Для непрерывного спектра вместо формулы (25.20) находим волновую функцию:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\,\mathbf{r}}\ (\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar). \qquad (25.27)$$

Вместо (25.21) и (25.22) получаем:

$$\mathbf{j} = q\mathbf{p}|A|^2/m,\ \rho = q|A|^2, \qquad (25\ 28)$$

$$\mathbf{j} = \rho\,\mathbf{p}/m = \rho\mathbf{v}. \qquad (25\ 29)$$

26. Частица в одномерной потенциальной яме

Анализируются основные свойства движения частицы в одномерной бесконечно глубокой яме и яме конечной глубины и отмечается существование типично квантового явления проникновения частицы за границы потенциальной ямы конечной глубины

Бесконечно глубокая яма. Потенциальная энергия частицы в зависимости от координаты x изображена на рис. 55

** **В свободном пространстве энергия и импульс частицы обладают непрерывными спектрами значений**
Для удобства вычислений волновую функцию свободной частицы можно нормировать на длину периодичности Однако при этом спектр энергии частицы становится дискретным, а волновая функция – приближенной Если длина периодичности выбрана достаточно большой, отличие движения частицы от свободного может быть сделано достаточно малым

На интервале (0, a) потенциальную энергию можно принять равной нулю, а вне этого интервала она обращается в бесконечность. Вследствие этого частица при своем движении не может выйти за пределы (0, a), или, как говорят, она находится в потенциальной яме. Поскольку вероятность нахождения частицы вне потенциальной бесконечно глубокой ямы равна нулю, волновая функция Ψ вне интервала (0, a) равна нулю. Так как она непрерывна, то равна нулю в точках $x = a$, $x = 0$. Таким образом, для $\Psi(x)$ получаем следующие граничные условия.

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0 \qquad (26\,1)$$

Уравнение Шредингера внутри ямы, где потенциальная энергия равна нулю, имеет вид

$$d^2\Psi/dx^2 + \varkappa^2\Psi = 0,\ \varkappa^2 = 2mE/\hbar^2. \qquad (26\,2)$$

Общее решение этого уравнения хорошо известно:

$$\Psi(x) = A\sin(\varkappa x) + B\cos(\varkappa x) \qquad (26\,3)$$

Граничное условие $\Psi(0) = 0$ дает

$$B = 0, \qquad (26\,4)$$

а из граничного условия $\Psi(a) = 0$ следует, что

$$\varkappa a = n\pi,\ \varkappa_n = \pi n/a\ (n = 1, 2, \ldots). \qquad (26\,5)$$

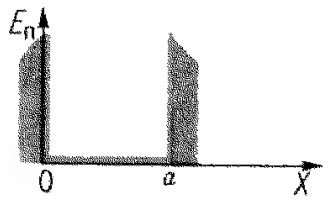
Это условие квантует движение частиц. На основании (26.5) и определения энергии через $\varkappa$ в (26.2) получаем для уровней энергии выражение

$$E_n = \hbar^2\varkappa_n^2/(2m) = \hbar^2\pi^2n^2/(2ma^2)\ (n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad (26\,6)$$

Эта формула показывает, что существует некоторая минимальная, не равна нулю энергия

$$E_1 = \hbar^2\pi^2/(2ma^2), \qquad (26.7)$$

соответствующая основному состоянию движения частиц. Волновая функция этого состояния



55

Потенциальная яма

$$\Psi_1(x) = A\sin(\pi x/a) \qquad (26.8)$$

ни в какой точке внутри ямы в нуль не обращается. Это свойство волновой функции основного состояния имеет общий характер:
волновая функция основного состояния не имеет узлов, т. е не обращается в нуль внутри рассматриваемой области, а может обращаться в нуль лишь на границах

Из (26.7) видно, что минимальная энергия с уменьшением линейных размеров ямы увеличивается. Физическая причина этого заключается в том, что при уменьшении линейных размеров ямы уменьшается длина волны де Бройля частицы, соответствующая основному состоянию, а уменьшение длины волны де Бройля означает увеличение энергии частицы.

Таким образом, уточнение локализации частиц неизбежно сопровождается увеличением энергии частицы. Это одно из проявлений принципа неопределенности.

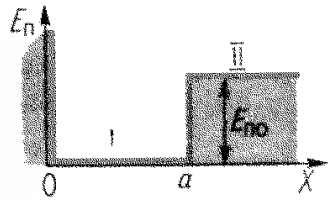
Поскольку спектр дискретен, условие нормировки

$$\int_0^a \Psi^*\Psi dx = A^2\int_0^a \sin^2(\varkappa x)\,dx = A^2a/2 = 1$$

для нормировочного множителя дает значение

$$A = \sqrt{2/a}.$$

Поэтому система собственных функций имеет вид



56

Потенциальная яма конечной глубины

$$\Psi_n(x) = \sqrt{2/a}\sin(\pi n x/a) \qquad (26.9)$$

Одномерная яма конечной глубины. Предполагается (рис. 56), что при $x < 0$ потенциальная энергия обращается в бесконечность. Значит, частица не может проникнуть в область $x < 0$ и, следовательно, в этой области волновая функция равна нулю. Поэтому достаточно найти волновую функцию в областях I и II при $x > 0$, заметив, что в точке $x = 0$ из-за непрерывности волновая функция обращается в нуль

Уравнение Шредингера в областях I $(0 < x < a)$ и II $(a < x < \infty)$ имеет вид

$$\text{(I)}\ \Psi_1'' + \varkappa_1^2\Psi_1 = 0,\ \varkappa_1^2 = 2mE/\hbar^2,$$
$$\text{(II)}\ \Psi_2'' + (2m/\hbar^2)(E - E_{п0})\Psi_2 = 0 \qquad (26\ 10)$$

Случай $E > E_{п0}$. Уравнение Шредингера в области II

$$\text{(II)}\ \Psi_2'' + \varkappa_2^2\Psi_2 = 0,\ \varkappa_2^2 = (2m/\hbar^2)(E - E_{п0}) > 0, \qquad (26.11)$$

а в области I оно имеет вид (26.10; I). Решения для различных областей можно записать следующим образом:

$$\text{(I)}\ \Psi_1 = A_1\sin(\varkappa_1 x) + B_1\cos(\varkappa_1 x), \qquad (26\ 12)$$
$$\text{(II)}\ \Psi_2 = A_2\sin[\varkappa_2(x - a)] + B_2\cos[\varkappa_2(x - a)]$$

Из условия $\Psi_1(0) = 0$ следует, что $B_1 = 0$, а условия непрерывности функции и ее производной

$$\Psi_1(a) = \Psi_2(a),\ \Psi_1'(a) = \Psi_2'(a) \qquad (26\ 13)$$

дают для коэффициентов A_2 и B_2 следующие выражения:

$$A_2 = (\varkappa_1 A_1/\varkappa_2)\cos(\varkappa_1 a),\ B_2 = A_1\sin(\varkappa_1 a). \qquad (26\ 14)$$

Эти условия могут быть всегда удовлетворены. Поэтому в случае $E > E_{п0}$ спектр энергии непрерывен, частица при своем движении не локализована в конечной области пространства, ее движение инфинитно

Случай $E < E_{п0}$. Уравнение Шредингера в области II имеет вид

$$\text{(II)}\ \Psi_2'' - k^2\Psi_2 = 0,$$
$$k^2 = (2m/\hbar^2)(E_{п0} - E) > 0 \qquad (26\ 15)$$

В области I уравнение остается без изменения. Решения для областей I и II представляются функциями

$$\text{(I)}\ \Psi_1 = A_1\sin(\varkappa_1 x), \qquad (26\ 16)$$
$$\text{(II)}\ \Psi_2 = C_2 e^{-kx} + D_2 e^{kx}$$

Так как волновая функция везде должна быть конечной, а e^{kx} при $x \to \infty$ неограниченно возрастает, то D_2 в формуле (26.16; II) необходимо принять равным нулю.

Условия сшивания (26.13) в рассматриваемом случае.

$$A_1\sin(\varkappa_1 a) = C_2\exp(-ka), \qquad (26\ 17)$$
$$A_1\varkappa_1\cos(\varkappa_2 a) = -kC_2\exp(-ka)$$

Разделив почленно второе уравнение

** **Если по закону сохранения энергии частица может двигаться лишь в ограниченной области пространства, то спектр ее энергии дискретен, при неограниченной области движения непрерывен**
В потенциальной яме конечной глубины имеется лишь конечное число собственных значений энергии Если глубина ямы слишком мала, то может случиться, что ни одного собственного значения энергии не существует

* Сформулируйте условия на границах бесконечно глубокой ямы и ямы конечной глубины Чем обусловливается различие между ними? Может ли частица проникнуть в некоторую область пространства с нарушением закона сохранения энергии?

на первое, получим условие квантования энергии:

$$\varkappa_1 \operatorname{ctg}(\varkappa_1 a) = -k \qquad (26\ 18)$$

Для графического решения этого уравнения удобно сделать следующие преобразования:

$$\sin(\varkappa_1 a) = [1 + \operatorname{ctg}^2 \varkappa_1 a)]^{-1/2} =$$
$$= [1 + (k/\varkappa_1)^2]^{-1/2} =$$
$$= [1 + (E_{\text{п}0} - E)/E]^{-1/2} = (E/E_{\text{п}0})^{1/2}.$$

Но

$$\sqrt{E} = \hbar\varkappa_1/\sqrt{2m}$$

и, следовательно, уравнение (26.18) принимает вид

$$\sin y = (\hbar/\sqrt{2ma^2E_{\text{п}0}})\, y \quad (y = \varkappa_1 a) \qquad (26.19)$$

Это уравнение решается с помощью построения, указанного на рис. 57. В качестве решений берутся не все пересечения прямой $z = (\hbar y/\sqrt{2ma^2E_{\text{п}0}})$ с синусоидой $z = \sin y$, а лишь те, которые согласуются со знаком в уравнении (26.18), т. е. точки пересечения в четных четвертях. Этим значениям y_n, которых имеется конечное число, соответствуют энергии

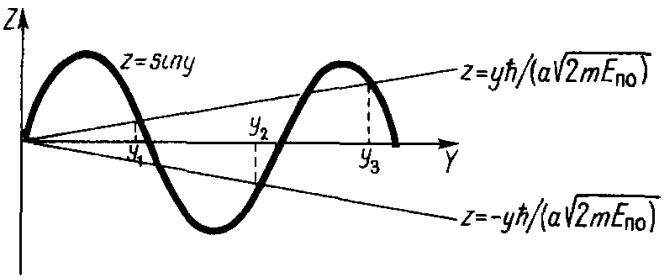
$$E_n = \hbar^2 y_n^2/(2ma^2) \qquad (26\ 20)$$

Таким образом,
в потенциальной яме с конечной глубиной имеется конечное число собственных значений энергии

Если глубина $E_{\text{п}0}$ ямы слишком мала, то может случиться, что ни одного собственного значения энергии не существует, т. е. стационарного движения частицы в конечной области нет.

В классической механике при $E < E_{\text{п}0}$ частица не может проникнуть в область $x > a$. В квантовой же механике все иначе. Волновая функция при $x > a$, согласно (26.16; II), имеет вид

$$\Psi_2(x) = C_2 e^{-kx}. \qquad (26\ 21)$$



57

К вычислению корней уравнения (26 19)

Эта функция быстро убывает при удалении от точки $x = a$ в сторону возрастающих значений x, но не равна нулю при $x = a$. Это означает, что имеется некоторая вероятность того, что частица с энергией $E < E_{\text{п}0}$ все же проникнет в область $x > a$. Этот эффект обусловливает важное квантовое явление прохождения микрочастиц через потенциальный барьер

27. Линейный гармонический осциллятор

Рассматривается квантовая теория движения линейного гармонического осциллятора и с помощью принципа соответствия выводится формула излучения

Линейный осциллятор. Потенциальная энергия многих физических систем имеет в некоторых точках пространства минимум Разлагая в окрестности минимума потенциальную энергию в ряд, имеем

$$E_{\text{п}}(x) = (1/2!)(\partial^2 E_{\text{п}}/\partial x^2)_0\, x^2 +$$
$$+ (1/3!)(\partial^3 E_{\text{п}}/\partial x^3)_0\, x^3 + \ldots$$

где x – отклонение от положения равновесия, и принимаем без ограничения общности, что $E_{\text{п}}(0) = 0$. Если частица совершает малые колебания около положения равновесия, то в ряде можно ограничиться только первым членом. Частицу, совершающую гармонические колебания, будем называть *гармоническим осциллятором.*

Гармонические осцилляторы играют большую роль при исследовании малых колебаний систем около положения равновесия, в частности колебаний атомов в кристаллах, молекулах и т. д.

Оператор Гамильтона для осциллятора в квантовой теории имеет вид

$$\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + m\omega^2\hat{x}^2/2, \qquad (27\ 1)$$

где

$$(\partial^2 E_n/\partial x^2)_0 = m\omega^2,$$

а уравнение Шредингера записывается следующим образом:

$$d^2\Psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)(E - m\omega^2 x^2/2)\Psi = 0. \qquad (27\ 2)$$

Для дальнейших вычислений удобно перейти к безразмерной переменной ξ:

$$\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}\, x \qquad (27.3)$$

Обозначая производные по ξ штрихами, имеем

$$\Psi'' + (\lambda - \xi^2)\Psi = 0, \qquad (27.4)$$

где

$$\lambda = 2E/(\hbar\omega). \qquad (27.5)$$

Для определения асимптотического поведения Ψ на бесконечности заметим, что при $\xi^2 \gg \lambda$ в уравнении (27.4) можно пренебречь λ по сравнению с ξ^2 и записать его в виде

$$\Psi''_{ac} - \xi^2\Psi_{ac} \approx 0.$$

Отсюда следует, что

$$\Psi_{ac} \approx e^{\pm \xi^2/2}$$

Решение со знаком плюс в экспоненте надо отбросить, поскольку оно не удовлетворяет требованию конечности. Волновую функцию Ψ будем искать в виде

$$\Psi = v\Psi_{ac} = ve^{-\xi^2/2}. \qquad (27.6)$$

Чтобы функция Ψ оставалась конечной, v не должно расти на бесконечности быстрее, чем $\exp(\xi^2/2)$. Для функции v получаем следующее уравнение:

$$v'' - 2\xi v' + (\lambda - 1)v = 0. \qquad (27\ 7)$$

Представим функцию v в виде ряда

$$v(x) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ . \ + a_k\xi^k + \ldots. \qquad (27\ 8)$$

Подставляя (27.8) в (27.7), имеем

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-2)a_k\xi^{k-2} - 2\xi\sum_{k=1}^{\infty} ka_k\xi^{k-1} + (\lambda - 1)\sum_{k=0}^{\infty} a_k\xi^k = 0.$$

Сумма бесконечного степенного ряда тождественно равна нулю только в том случае, когда коэффициенты при всех степенях независимой переменной равны нулю. Приравнивая нулю сумму коэффициентов при одинаковых степенях, получаем следующие рекуррентные соотношения для определения коэффициентов a_k:

$$a_{k+2}(k+2)(k+1) - 2ka_k + (\lambda - 1)a_k = 0. \qquad (27.9)$$

Отсюда

$$a_{k+2} = a_k(2k - \lambda + 1)/[(k+2)(k+1)]. \qquad (27.10)$$

При $k \to \infty$ получаем

$$a_{k+2}/a_k \approx 2/k.$$

Это означает, что представляемая бесконечным рядом (27.8) функция растет как $\exp(\xi^2)$. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим разложение $\exp(\xi^2)$ в ряд:

$$e^{\xi^2} = 1 + \xi^2 + \xi^4/2! + \xi^6/3! + \ldots + \xi^k/(k/2)! + \xi^{k+2}/(k/2+1)! + \ldots = 1 + \xi^2 + \ldots + b_k\xi^k + b_{k+2}\xi^{k+2} + \ldots.$$

Мы имеем

$$b_{k+2}/b_k = (k/2)!/(k/2+1)! \approx k/2,$$

что и доказывает высказанное выше утверждение. Ряд (27.8) должен обрываться. Оборвем ряд на члене с номером n, т. е. будем считать, что $a_n \neq 0$, $a_{n+2} = 0$. Из (27.10) находим

$$\lambda = \lambda_n = 2n + 1, \qquad (27.11)$$

тогда энергия осциллятора

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)\ (n = 0, 1, 2, \ldots). \qquad (27.12)$$

Нулевая энергия. При $n = 0$ из формулы (27.12) получается, что минимальная энергия осциллятора равна

$$E_0 = {}^1/_2\,\hbar\omega$$

То, что минимальная энергия осциллятора не равна нулю, обусловлено специфическими квантовыми свойствами системы и связано с соотношением неопределенности. Если бы энергия частицы была равна нулю, то частица покоилась бы и ее импульс и координата имели бы одновременно определенные значения, что противоречит требованиям соотношения неопределенности.

То, что минимальная энергия осциллятора не равна нулю, можно доказать экспериментально. Для этого надо исследовать изменение рассеяния света кристаллами при изменении температуры.

Рассеяние света обусловливается колебаниями атомов. С уменьшением температуры амплитуда колебаний атомов уменьшается, стремясь, согласно классической механике, к нулю, в результате чего должно исчезнуть рассеяние света. В квантовой механике при понижении температуры средняя амплитуда колебаний должна стремиться не к нулю, а к некоторому пределу, обусловленному наличием нулевой энергии колебаний. Поэтому и рассеяние света при понижении температуры должно стремиться к некоторому пределу. Именно такой ход интенсивности рассеяния наблюдается в экспериментах.

Волновые функции. Из рекуррентных соотношений (27 10) следует, что четность полинома (27.8) совпадает с четностью числа n. Поэтому полином имеет вид

$$v_n(x) = a_n\xi^n + a_{n-2}\xi^{n-2} + \ldots + \begin{cases} a_0\ (n \text{ четное}), \\ a_1\xi\ (n \text{ нечетное}). \end{cases} \qquad (27.13)$$

Положим $a_n = 2^n$ и определим остальные коэффициенты по рекуррентным формулам (27.10), в которых $\lambda = 2n + 1$. Для коэффициентов a_k имеем

$$a_k(\lambda - 1 - 2k) = a_k(2n - 2k) = -a_{k+2}(k + 2)(k + 1),$$

или

$$a_{n-2} = -a_n n(n-1)/(2\cdot 2) = -2^n n(n-1)/1!,$$

$$a_{n-4} = -a_{n-2}(n-2)(n-3)/(2\ 4) = 2^{n-4} n(n-1)(n-2)(n-3)/2!$$ и т д

Полином (27.13), в котором $a_n = 2^n$, а $\lambda = 2n + 1$, называется *полиномом Эрмита* и обозначается $H_n(\xi)$:

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - (2\xi)^{n-2} n(n-1)/1! + (2\xi)^{n-4} n(n-1)(n-2)(n-3)/2! - \ldots . \qquad (27.14)$$

Легко убедиться непосредственным дифференцированием, что полином Эрмита (27.14) можно представить в виде

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} d^n e^{-\xi^2}/d\xi^n. \qquad (27.15)$$

Таким образом, волновая функция Ψ_n, принадлежащая собственному значению E_n [см. (27.12)], выражается формулой

$$\Psi_n(x) = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),\ \xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}. \qquad (27.16)$$

Нормировочные коэффициенты C_n находятся из условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^2 dx = C_n^2 \sqrt{\hbar/(m\omega)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 1.$$

Так как $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} d^n e^{-\xi^2}/d\xi^n$, то интеграл в правой части выражения можно представить в более удобной форме:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\, d\xi =$$

$$= (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)\, d^n e^{-\xi^2}/d\xi^n\, d\xi =$$

$$= (m\omega/\hbar)^{1/2} C_n^{-2}.$$

Учитывая, что

$$d^n H_n/d\xi^n = 2^n n!, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi},$$

для нормировочного множителя получаем выражение

$$C_n = (m\omega/\hbar)^{1/4} (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}. \qquad (27\ 17)$$

Четность собственных функций. Уравнение Шредингера в одном измерении имеет вид

$$d^2\Psi(x)/dx^2 + (2m/\hbar^2)[E - E_п(x)]\Psi(x) = 0$$

Пусть потенциальная энергия есть четная функция

$$E_п(x) = E_п(-x).$$

Заменяя в уравнении Шредингера x на $-x$, получаем

$$d^2\Psi(-x)/dx^2 + (2m/h^2) \times$$
$$\times [E - E_п(x)]\Psi(-x) = 0,$$

т. е. функции $\Psi(x)$ и $\Psi(-x)$ удовлетворяют одному и тому же волновому уравнению и принадлежат одному и тому же уровню энергии. Если уровень энергии невырожден, то функции $\Psi(x)$ и $\Psi(-x)$ могут отличаться лишь постоянным множителем A: $\Psi(x) = A\Psi(-x)$. Заменяя в последнем выражении x на $-x$, имеем $\Psi(-x) = A\Psi(x)$ или $\Psi(x) = A^2\Psi(x)$. Отсюда следует, что $A^2 = 1$, $A = \pm 1$. Итак, если потенциал есть четная функция координаты, то все собственные функции либо четные, либо нечетные.

При наличии вырождения собственные функции уравнения Шредингера не обязательно обладают определенной четностью. Однако всегда можно найти такие линейные комбинации собственных функций, которые будут обладать определенной четностью.

У гармонического осциллятора волновые функции $\Psi_n(x)$ (27.16) являются четными при четном n и нечетными при нечетном n.

Теория излучения. В § 11 излучение черного тела было рассмотрено полуклассическим способом. При этом оказалось невозможным в рамках квантового расчета определить коэффициенты Эйнштейна для вероятностей квантовых переходов. Лишь воспользовавшись принципом соответствия, т. е. путем замены классических величин квантово-механическими, удалось найти коэффициенты Эйнштейна.

В классической теории энергия излучения, отнесенная к единице времени, задается формулой

$$dE_{кл}/dt = [q^2/(6\pi\varepsilon_0 c^3)]\, (\ddot{\mathbf{r}})^2, \qquad (27.18)$$

где $\ddot{\mathbf{r}}$ – ускорение излучающего заряда.

В квантовой теории средняя энергия излучения может быть представлена в виде

$$dE_{кв}/dt = N_{nn'} A_{nn'} \hbar\omega, \qquad (27\ 19)$$

где множитель $N_{nn'}$ учитывает статистические свойства электронов, а $A_{nn'}$ – отнесенная к единице времени вероятность квантового перехода из состояния n в состояние n', при котором излучается квант с энергией $\hbar\omega$.

Необходимо пояснить смысл множителя $N_{nn'}$. Очень важную роль в анализе явлений микромира имеет принцип Паули (см. § 54). В применении к электронам он гласит, что в

одном и том же квантовом состоянии не может находиться более одного электрона. Иначе говоря, не может быть двух электронов, имеющих одинаковые наборы квантовых чисел. Излучение, описываемое формулой (27.19), происходит в результате перехода из квантового состояния n в квантовое состояние n'. Если в состоянии n' уже имеется электрон, то такой переход невозможен и множитель N_{nn} равен нулю. Этот множитель равен также нулю и в том случае, когда состояние n свободно, т. е. отсутствует электрон, который мог бы совершить переход. Если же состояние n занято, а состояние n' свободно, то множитель N_{nn} равен единице.

Рассмотрим переходы между двумя стационарными состояниями Ψ_n и $\Psi_{n'}$ с энергиями E_n и $E_{n'}$. Волновая функция системы является суперпозицией этих состояний

$$\Psi = C_n e^{-iE_n t/\hbar}\Psi_n + C_{n'} e^{-iE_{n'} t/\hbar}\Psi_{n'}$$

Чтобы воспользоваться принципом соответствия, необходимо в формуле (27.18) произвести усреднение как по координатам, так и по времени и полученный результат приравнять выражению (27.19). Производя усреднение радиуса-вектора $\mathbf{r}$ по координатам, получаем

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi \, dx\, dy\, dz = |C_n|^2 + |C_{n'}|^2 + C_n^* C_{n'} \mathbf{r}_{nn'} e^{i\omega t} + C_{n'}^* C_n \mathbf{r}_{n'n} e^{-i\omega t}, \quad (27.20)$$

где

$$\mathbf{r}_{nn'} = \int \Psi_n^* \mathbf{r} \Psi_{n'} \, dx\, dy\, dz,$$

$$\omega = (E_{n'} - E_n)/\hbar.$$

Из (27.20) следует, что

$$d^2\langle \mathbf{r} \rangle / dt^2 = -\omega^2 (C_n^* C_{n'} \mathbf{r}_{nn'} e^{i\omega t} + C_{n'}^* C_n e^{-i\omega t} \mathbf{r}_{n'n}), \quad (27.21)$$

так как первые два члена не зависят от времени и при дифференцировании исчезают.

Возведем (27.21) в квадрат и полученное равенство усредним по времени, в результате чего члены, содержащие экспоненциальные временные множители, обратятся в нуль и получится равенство

$$\langle |d^2\langle \mathbf{r} \rangle / dt^2|^2 \rangle_t = 2\omega^4 |C_n|^2 |C_{n'}|^2 |\mathbf{r}_{nn'}|^2 \quad (27.22)$$

(угловые скобки $\langle \rangle_t$ обозначают усреднение по времени). Подставим (27.22) в (27.18). Полученный результат на основании принципа соответствия следует приравнять выражению (27.19).

$$N_{nn'} A_{nn'} \hbar\omega = [q^2 \omega^4/(3\pi\varepsilon_0 c^3)] |C_n|^2 \times |C_{n'}|^2 |\mathbf{r}_{nn'}|^2. \quad (27.23)$$

В случае стационарных состояний величина $|C_n|^2$ есть вероятность нахождения электрона на уровне n. При излучении же происходит скачкообразный переход электрона из состояния n в состояние n', благодаря чему коэффициенты C_n и $C_{n'}$ изменяются скачком. Вычислить, чему при этом равно произведение $|C_n|^2 |C_{n'}|^2$, обычная квантовая механика не позволяет. Чтобы получить формулу, согласующуюся с экспериментом, необходимо положить

$$N_{nn'} = |C_n|^2 |C_{n'}|^2.$$

** **Минимальная энергия линейного осциллятора не равна нулю, что находится в согласии с требованиями соотношения неопределенности**

В области больших квантовых чисел движение квантово-механической системы с хорошей точностью может описываться формулами классической механики.

Вероятности переходов квантовой системы, в результате которых происходит излучение, характеризуются матричными элементами радиуса-вектора

* Определите понятие четности собственных функций.

Запишите правила отбора для осциллятора

Следует еще раз отметить, что обосновать справедливость этого равенства квантовая механика не в состоянии. Для коэффициента $A_{nn'}$ получается выражение

$$A_{nn'} = [q^2\,\omega^3/(3\pi\varepsilon_0\,c^3\,\hbar)]\,|\mathbf{r}_{nn'}|^2. \qquad (27.24)$$

Отсюда по формулам (11.31) и (11.35) имеем

$$B_{nn'} = B_{n'n} = \pi^2\,c^3\,A_{nn'}/(\hbar\,\omega^3) = [\pi^2\,q^2/(3\pi\varepsilon_0\,\hbar^2)]\,|\mathbf{r}_{nn'}|^2. \qquad (27.25)$$

Таким образом, вероятности переходов квантовой системы, в результате которых происходит излучение, характеризуются матричными элементами радиуса-вектора.

Если матричный элемент радиуса-вектора равен нулю, то данный переход запрещен. Переходы, при которых матричный элемент радиуса-вектора отличен от нуля, называются разрешенными Правила, указывающие разрешенные и запрещенные переходы, называются правилами отбора

Правила отбора для осциллятора. Для нахождения правил отбора для осциллятора необходимо вычислить матричные элементы:

$$x_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x)\,x\,\Psi_{n'}(x)\,dx, \qquad (27.26)$$

где функции $\Psi_n(x)$ задаются формулой (27.16). Подставляя в (27.26) Ψ_n^* и $\Psi_{n'}$ и переходя к переменной интегрирования ξ [см. (27.3)], получаем

$$x_{nn'} = [\hbar/(m\omega)] \times \times C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\,\xi\,H_n H_{n'}\,d\xi.$$

Принимая во внимание рекуррентное соотношение

$$\xi\,H_n(\xi) = n\,H_{n-1} + {}^1/_2\,H_{n+1},$$

находим

$$x_{nn'} = [\hbar/(m\omega)]\,C_n\,C_{n'}\,[n\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\,H_{n-1} \times \times H_{n'}\,d\xi + (1/2)\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\,H_{n+1}\,H_{n'}\,d\xi] = = [\hbar/(m\omega)]\,C_n C_{n'} \times \times [n2^{n-1}(n-1)!\sqrt{\pi}\,\delta_{n-1\,n'} + + 2^n(n+1)!\sqrt{\pi}\,\delta_{n+1,n'}].$$

Учитывая (27.17), имеем

$$x_{nn'} = [\hbar/(m\omega)]\,[\sqrt{n/2}\,\delta_{n-1,n'} + + \sqrt{(n+1)/2}\,\delta_{n+1,n'}]. \qquad (27.27)$$

Из этого выражения следует, что матричный элемент отличен от нуля лишь для переходов, при которых квантовое число n изменяется на единицу.

Это означает, что правило отбора для осциллятора имеет вид

$$\Delta n = \pm 1. \qquad (27.28)$$

Интенсивность излучения. Вероятность перехода характеризуется коэффициентом Эйнштейна:

$$A_{nn'} = [q^2\,\omega^3/(3\pi\varepsilon_0\,c^3\,\hbar)]\,|x_{nn'}|^2. \qquad (27.29)$$

Поэтому интенсивность спектральной линии, излучаемой при рассматриваемом переходе,

$$I_{n,n-1} = \hbar\omega\,A_{n,n-1} = = [q^2\,\omega^4/(3\pi\varepsilon_0\,c^3)]\,|x_{n,n-1}|^2. \qquad (27.30)$$

Воспользовавшись выражением для матричного элемента $x_{n,n-1}$ [см. (27.27)], формулу (27.30) представим в виде

$$I_{n,n-1} = [q^2\,\omega^2/(6\pi\varepsilon_0\,m\,c^3)]\,\hbar\,\omega\,n$$

Выразив квантовое число n через энергию по формуле (27.12), окончательно получим

$$I_{n,n-1} = [q^2\,\omega^2/(6\pi\varepsilon_0\,m\,c^3)]\,(E_n - E_0). \qquad (27.31)$$

По классической теории, интенсив-

ность излучения осциллятора

$$I_{кл} = [q^2/(6\pi\varepsilon_0 c^3)]\langle (x)^2 \rangle = [q^2 \omega^4/(12\pi\varepsilon_0 c^3)] A^2,$$

где A – амплитуда колебаний осциллятора, которая связана с энергией E осциллятора соотношением

$$E = {}^1/_2 m\omega^2 A^2.$$

Следовательно,

$$I_{кл} = [q^2 \omega^2/(6\pi\varepsilon_0 m c^3)] E. \qquad (27.32)$$

Сравнение (27.32) с (27.31) показывает, что в области больших квантовых чисел, когда нулевой энергией E_0 можно пренебречь по сравнению с энергией E_n, квантовая формула (27.31) излучения осциллятора совпадает с классической формулой (27.32). Следует отметить, что это утверждение имеет общий характер:
в области больших квантовых чисел движение квантово-механической системы с хорошей точностью может описываться формулами классической механики

Пример 27.1. Найти волновые функции стационарных состояний и уровни энергии гармонического осциллятора, находящегося в однородном электрическом поле напряженности $\mathscr{E}$.

К энергии осциллятора в отсутствие электрического поля добавляется потенциальная энергия $-q\mathscr{E}x$ заряда в однородном электрическом поле. В результате оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + m\omega^2 x^2/2 - q\mathscr{E}x.$$

В уравнении Шредингера

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - m\omega^2 x^2/2 + q\mathscr{E}x)\Psi = 0$$

перейдем к новой переменной $\eta = x - q\mathscr{E}/(m\omega^2)$ и получим

$$\frac{d^2\Psi}{d\eta^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E + q^2\mathscr{E}^2/(2m\omega^2) - m\omega^2\eta^2/2]\Psi = 0.$$

Это уравнение совпадает с уравнением для осциллятора в отсутствие электрического поля, но с измененным на $q^2\mathscr{E}^2/(2m\omega^2)$ выражением собственной энергии. Следовательно, собственные значения энергии равны

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) - q^2\mathscr{E}^2/(2m\omega^2)$$

$(n = 0, 1, 2, \ldots)$

и волновые функции имеют такой же вид, как и для линейного осциллятора в отсутствие электрического поля. Однако при графическом изображении они сдвигаются вдоль оси X на $q\mathscr{E}/(m\omega^2)$.

28. Движение в поле центральной силы. Ротатор

Обсуждаются оператор момента импульса, его собственные значения и принадлежащие им собственные функции

Собственные значения и собственные функции. Стационарные состояния частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, описываются уравнением Шредингера, записанным в виде

$$\nabla^2\Psi + (2m/\hbar^2)[E - E_п(r)]\Psi = 0. \qquad (28.1)$$

Потенциальная энергия $E_п(r)$ в этом случае есть функция расстояния частицы до центра сил. Если от декартовых координат перейти к сферическим, то уравнение (28.1) разделяется. Как известно, оператор Лапласа ∇^2 в сферических координатах имеет вид

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\nabla^2_{\theta,\varphi}}{r^2}, \qquad (28.2)$$

где

$$\nabla^2_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (28\,3)$$

Подставляя (28.2) в уравнение Шредингера и полагая

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, Y(\theta, \varphi), \quad (28\,4)$$

получаем

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}r^2\,[E - E_{\text{п}}(r)] =$$

$$= -\frac{1}{Y}\nabla^2_{\theta\varphi}\,Y.$$

Так как левая и правая части этого равенства зависят от различных независимых переменных, то эти части по отдельности должны быть равными одной и той же постоянной, которую мы обозначим λ.

Таким образом, для радикальной функции R и сферической функции $Y(\theta, \varphi)$ получаем уравнения

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}[E - E_{\text{п}}(r)] - \frac{\lambda}{r^2}\right\}R = 0, \quad (28\,5)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda\, Y = 0 \quad (28\,6)$$

В уравнение (28.5) входит потенциальная энергия $E_{\text{п}}(r)$. Поэтому вид радикальных функций и собственные значения энергии определяются конкретным видом поля, в котором движется частица. Уравнение (28 6) для всех сферически-симметричных полей одинаково и допускает дальнейшее разделение переменных. Полагая

$$Y(\theta, \varphi) = P(\theta,)\cdot\Phi(\varphi) \quad (28\,7)$$

и обозначая постоянную разделения μ^2, для функций P и Φ находим следующие уравнения:

$$\mathrm{d}^2\Phi/\mathrm{d}\varphi^2 + \mu^2\Phi = 0, \quad (28\,8)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{\mu^2}{\sin^2\theta}\right)P = 0 \quad (28\,9)$$

Общее решение уравнения (28.8) имеет вид

$$\Phi(\varphi) = A\,\mathrm{e}^{i\mu\varphi} + B\mathrm{e}^{-i\mu\varphi}$$

Из требования однозначности решения вытекает, что μ должно быть любым положительным или отрицательным целым числом. Поэтому все собственные функции уравнения (28.8) могут быть представлены формулой

$$\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2}\,\mathrm{e}^{im\varphi}\ (m = 0, \pm1, \pm2, ..) \quad (28\,10)$$

Перейдя в уравнении (28.9) к независимой переменной $\xi = \cos\theta$, можно это уравнение записать в виде

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1 - \xi^2)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\xi}\right] + \left[\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2}\right]P = 0. \quad (28\,11)$$

Функция $P(\cos\theta)$ должна быть непрерывной и конечной при всех углах θ. Чтобы удовлетворить этому условию, параметр λ должен быть равен $\lambda = l(l + 1)$, где l – неотрицательное целое число.

Решение уравнения (28.11) при этом может быть представлено как

$$P_l^m = \frac{1}{2^l l!}(1 - \xi^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{\mathrm{d}\xi^{l+m}}(\xi^2 - 1)^l, \quad (28\,12)$$

где P_l^m – *присоединенные функции Лежандра.*

Отметим, что при заданном l число m может принимать лишь $2l + 1$ различных значений:

$$m = -l, -l + 1, ..., l - 1, l. \quad (28.13)$$

Условие нормировки для функции Ψ

$$\int \Psi^*\,\Psi\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

сводится к двум уравнениям:

$$\int_0^\infty R^* R r^2 \, d r = 1, \tag{28 14}$$

$$\int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} Y^* Y d\varphi = 1 \tag{28 15}$$

Запишем собственные функции уравнения (28 6) следующим образом

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_l^m e^{\imath m\varphi} P_l^m(\cos\theta)$$

Воспользовавшись интегралами

$$\int_0^{2\pi} e^{\imath(m-m)\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{mm},$$

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(x) P_l^m(x) dx = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll},$$

находим

$$C_l^m = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right)^{1/2}$$

Итак,

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{1/2} e^{\imath m\varphi} \times \times P_l^m(\cos\theta) \tag{28 16}$$

Момент импульса. Выражение для оператора момента импульса частицы задается формулами (18 12) Найдем правила коммутации для проекций этого оператора Вычислим коммутатор

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = \left(\frac{\hbar}{\imath}\right)^2 \times \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) - \left(\frac{\hbar}{\imath}\right)^2\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = \left(\frac{\hbar}{\imath}\right)^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} + yz\frac{\partial^2}{\partial z\partial x} - yx\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial y\partial x} + zx\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - zy\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + z^2\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - x\frac{\partial}{\partial y} - xz\frac{\partial^2}{\partial z\partial y}\right) = \left(\frac{\hbar}{\imath}\right)^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = \imath\hbar\hat{L}_z \tag{28 17a}$$

Циклической перестановкой индексов x, y, z легко найти остальные два коммутационных соотношения

$$\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y = \imath\hbar\hat{L}_x, \tag{28 17б}$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z = \imath\hbar\hat{L}_y \tag{28 17в}$$

Из некоммутативности между собой операторов проекций импульса следует, что различные проекции импульса не могут одновременно иметь определенные значения

Легко показать, что операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ коммутируют с оператором квадрата момента импульса $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, т е

$$\begin{aligned}&\hat{L}_x\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_x = 0,\\ &\hat{L}_y\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_y = 0,\\ &\hat{L}_z\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_z = 0\end{aligned} \tag{28 18}$$

Таким образом, любая из проекций импульса и квадрат момента импульса могут иметь одновременно определенное значение В сферической системе координат

$$\begin{aligned}&\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{\imath}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),\\ &\hat{L}_y = \frac{\hbar}{\imath}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),\\ &\hat{L}_z = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial\varphi},\\ &\hat{L}^2 = -\hbar^2\nabla^2_{\theta,\varphi},\end{aligned} \tag{28 19}$$

где оператор $\nabla^2_{\theta,\varphi}$ определяется равенством (28 3)

На основании уравнения (28 6) с $\lambda = l(l+1)$ и (28 10) следует, что

собственные значения операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ равны соответственно

$$L^2 = \hbar l(l+1) \qquad (l = 0, 1, 2,...), \qquad (28.20а)$$

$$L_z = \hbar m \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2,.., \pm l). \qquad (28\ 20б)$$

Последние формулы дают квантовые значения модуля момента импульса и проекции момента импульса частицы на ось Z. Напомним, что, коль скоро проекция L_z имеет определенное значение, две другие проекции L_x и L_y определенных значений иметь не могут. В качестве направления оси Z может быть выбрано любое направление. Следует отметить, что все выводы о моменте импульса движения и его проекциях имеют совершенно общий характер и не зависят от того, в каком конкретном поле движутся частицы

Эти выводы выражают квантово-механические свойства момента как физической величины.

Закон сохранения. Оператор кинетической энергии

$$E_к = \hat{\mathbf{p}}^2/(2m) = -[\hbar^2/2m)]\,\nabla^2 =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2_{\theta,\varphi}}{r^2}$$

с учетом (28.20) может быть записан в виде

$$\hat{E}_к = \hat{E}_{кr} + \hat{L}^2/(2mr^2),$$

где $\hat{E}_{кr} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$ – оператор кинетической энергии радиального движения. Таким образом, гамильтониан при движении частицы в центрально-симметричном поле $E_п(r)$ может быть представлен следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{E}_{кr} + \hat{L}^2/(2mr^2) + E_п(r)$$

Принимая во внимание, что операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, $\hat{L}^2$ зависят только от угловых переменных и, следовательно, коммутируют с функциями и операторами, зависящими только от r, а также учитывая, что $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ коммутируют с $\hat{L}^2$, видим, что все операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, $\hat{L}^2$ коммутируют с гамильтонианом. Это означает, что все эти операторы являются интегралами движения в центрально-симметричном поле. Аналогичное положение наблюдается и в классической механике. Принимая во внимание правила коммутации между различными проекциями момента, заключаем, что при движении в центрально-симметричном поле одновременно имеют определенные значения энергия, квадрат полного момента импульса и проекция момента импульса на какое-либо направление.

Четность. Рассуждения, проведенные в § 26 о четности функции в одном измерении, могут быть непосредственно обобщены на случай трех измерений. Если произвести отражение координат относительно начала, т. е. заменить x на $-x$, y на $-y$, z на $-z$, то гамильтониан не изменится (∇^2 при таком преобразовании, очевидно, не изменяется). Следовательно, собственные функции, принадлежащие невырожденным собственным значениям, должны обладать определенной четностью, а из собственных функций, принадлежащих вырожденным собственным значениям, всегда можно составить такие комбинации, которые обладают определенной четностью. Напомним еще раз, что выражение «волновая функция обладает определенной четностью» означает, что если в волновой функции координаты x, y, z одновременно заменить на $-x$, $-y$, $-z$, то арифметическое значение функции не изменится, а ее знак либо не изменится, либо изменится на обратный. В первом случае

функция четная, во втором – нечетная.

Для нахождения четности волновых функций, описывающих движение в центрально-симметричном поле, заметим, что отражение координат относительно начала, т. е. замена $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$, в сферической системе координат сводится к замене θ на $\pi - \theta$ и φ на $\varphi + \pi$ при неизменном r Следовательно, четность в (28.4) совпадает с четностью $Y(\theta, \varphi)$.

Множитель $e^{im\varphi}$ имеет четность m, так как

$$e^{im(\varphi + \pi)} = (-1)^m e^{im\varphi},$$

а четность функции P_l^m, согласно (28.12), совпадает с четностью числа $l - m$. Это очевидно, если учесть, что множитель $(1 - \xi^2)^{m/2}$ является четной функцией относительно изменения знака у $\xi = \cos\theta$, а четность производной определяется числом $2l - (l + m) = l - m$ Четность произведения двух функций зависит от четности сомножителей. Поскольку четность одного из сомножителей совпадает с четностью числа m, а четность другого сомножителя совпадает с четностью числа $l - m$, четность их произведения совпадает с четностью числа

$$m + (l - m) = l.$$

Это означает, что четность сферической функции Y_l^m зависит только от четности квантового числа l. Следовательно, и четность полной волновой функции частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, совпадает с четностью квантового числа l.

Число l определяет модуль момента импульса:

$$L_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Однако для удобства говорят, что момент импульса равен $l = 0, 1, 2, \ldots$ Квантовое число l называют *орбитальным квантовым числом*, а квантовое число m – *магнитным*. Поэтому четность волновой функции частицы, движущейся в центрально-симметричном, поле совпадает с четностью орбитального квантового числа, или, короче, с четностью момента импульса частицы

Собственные функции и собственные значения ротатора. Простейшим движением частицы в центрально-симметричном поле является ее движение на неизменном расстоянии от центра (жесткий диполь). Такая система называется *ротатором*. Задача о ротаторе имеет применение при исследовании спектров молекул

Поскольку для ротатора $r = \text{const}$, не ограничивая общности, можно положить $E_п(r) = 0$. Уравнение Шредингера для ротатора имеет вид

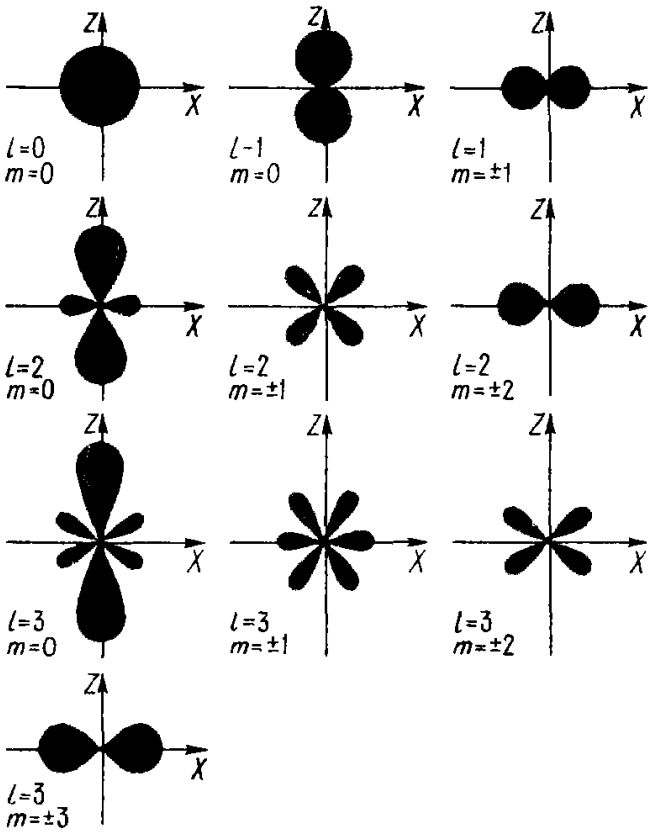
$$\nabla^2_{\theta,\varphi}\Psi + (2ma^2/\hbar^2)E\Psi = 0, \qquad (28\ 21)$$

где a – радиус ротатора. На основании сказанного (см. § 27) заключаем, что собственные значения энергии ротатора равны

$$E_l = [\hbar^2/(2ma^2)]\,l(l+1) = [\hbar^2/(2J)]\,l(l+1), \qquad (28.22)$$

где $J = ma^2$ – момент инерции ротатора. Собственными функциями являются функции $Y_l^m(\theta, \varphi)$, определяемые выражением (28.16). Пусть $l = 0$. Тогда $m = 0$ и $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$. В случае $l = 1$ имеется три собственных функции с $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$ При $l = 2$ кратность вырождения равна пяти. В табл. 1 даны формулы для простейших функций

Поскольку $|Y_l^m|$ не зависит от угла φ, распределение плотности вероятности местоположения частицы является аксиально-симметричным. Это распределение графически можно изобразить на плоскости Z, X, откла-



58

Распределения плотности электронного облака

дывая $|P_l^m|$ по радиусу-вектору в направлении угла θ. На рис. 58 изображено распределение плотности вероятности для $l = 0, 1$. В табл. 1 даны выражения для ряда функций Y_l^m и соответствующих плотностей вероятности $|Y_l^m|^2$

Правила отбора. Для вычисления матричного элемента от $z = a\cos\theta = a\xi$, где $\xi = \cos\theta$, примем во внимание рекуррентное соотношение

$$\xi P_l^m = [(l - m + 1)/(2l + 1)]\, P_{l+1}^m + [(l + m)/(2l + 1)]\, P_{l-1} \qquad (28.23)$$

Тогда

$$z_{l\,m\,,lm} = \int (Y_l^{m'})^*\, z\, Y_l^m\, d\Omega =$$
$$= a(C_{l'}^m)^*\, C_l^m \int \xi P_l^{m'}(\xi)\, P_l^m(\xi) \exp \times$$
$$\times (-im'\varphi + im\varphi)\, d\Omega =$$
$$= a(C_{l'}^m)^* C_l^m \{[(l' - m' + 1)/(2l' + 1)] \times$$
$$\times \int P_{l+1}^m\, P_l^m \exp(-im'\varphi + im\varphi)\, d\Omega +$$
$$+ [(l' + m')/(2l' + 1)] \int P_{l-1}^m\, P_l^m \exp(-im'\varphi +$$
$$+ im\varphi)\, d\Omega\},$$

где C_l^m – нормировочные коэффициенты, которые нет необходимости выписывать. При $m' = m$, $l' + 1 = l$ первый интеграл отличается от нуля, а второй равен нулю, а при $m' = m$, $l' - 1 = l$ первый интеграл равен нулю, а второй отличен от нуля. Таким образом, получаем следующие правила отбора

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1. \qquad (28\,24)$$

Однако эти правила отбора не являются полными, так как необходимо еще рассмотреть координаты x и y. Введем для удобства величину

$$\eta = x + iy = a\sin\theta\, e^{i\varphi}.$$

Таблица 1

Состояние	Y_l^m	$\lvert Y_l^m\rvert^2$
$l = 0,\ m = 0$	$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$	$\lvert Y_0^0\rvert^2 = 1/(4\pi)$
$l = 1,\ m = 0$	$Y_1^0 = [3/(4\pi)]^{1/2}\cos\theta$	$\lvert Y_1^{(0)}\rvert^2 = [3/(4\pi)]\cos^2\theta$
$l = 1,\ m = +1$	$Y_1^1 = -[3/(8\pi)]^{1/2}\sin\theta\, e^{i\varphi}$	$\lvert Y_1^1\rvert^2 = [3/(8\pi)]\sin^2\theta$
$l = 1,\ m = -1$	$Y_1^{-1} = [3/(8\pi)]^{1/2}\sin\theta e^{-i\varphi}$	$\lvert Y_1^{-1}\rvert^2 = [3/(8\pi)]\sin^2\theta$
$l = 2,\ m = 0$	$Y_2^0 = [5/(4\pi)]^{1/2}[(3/2)\cos^2\theta - 1/2]$	$\lvert Y_2^0\rvert^2 = [5/(4\pi)][(3/2)\cos^2\theta - 1/2]^2$
$l = 2,\ m = 2$	$Y_2^2 = [15/(32\pi)]^{1/2}\sin^2\theta\, e^{2i\varphi}$	$\lvert Y_2^2\rvert^2 = [15/(32\pi)]\sin^4\theta$
$l = 2,\ m = 1$	$Y_2^1 = -[15/(8\pi)]^{1/2}\sin\theta\cos\theta\ e^{i\varphi}$	$\lvert Y_2^{\ 1}\rvert^2 = [15/(8\pi)]\sin^2\theta\cos^2\theta$
$l = 2,\ m = -1$	$Y_2^{\ 1} = [15/(8\pi)]^{1/2}\sin\theta\cos\theta\ e^{-i\varphi}$	$\lvert Y_2^1\rvert^2 = [15/(8\pi)]\sin^2\theta\cos^2\theta$
$l = 2,\ m = -2$	$Y_2^{-2} = [15/(32\pi)]^{1/2}\sin^2\theta e^{2i\varphi}$	$\lvert Y_2^{\ 2}\rvert^2 = [15/(32\pi)]\sin^4\theta$

Рассмотрим матричный элемент

$$\eta_{l'm',lm} = a\int \sin\theta\, e^{i\varphi} (Y_l^m)^*\, Y_l^m\, d\Omega. \qquad (28.25)$$

Воспользовавшись рекуррентным соотношением

$$(1-\xi^2)\, P_l^m = (2l+1)^{-1}(P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}),$$

находим, что (28.25) отлично от нуля при

$$\Delta m = \pm 1,\ \Delta l = \pm 1$$

Таким образом, правило отбора для ротатора

$$\Delta m = 0, \pm 1,\ \Delta l = \pm 1. \qquad (28.26)$$

Пользуясь этими правилами отбора, находим для частот, излучаемых при переходах, формулы

$$\omega_{l,l\pm 1} = \frac{E_l - E_{l\pm 1}}{\hbar} =$$

$$= \frac{\hbar}{2J}\begin{cases} l(l+1) - (l-1)\,l \\ l(l+1) - (l+1)(l+2) \end{cases} =$$

$$= \frac{\hbar}{J}\begin{cases} l\ (l' = l-1), \\ -(l+1)\ (l' = l+1). \end{cases} \qquad (28\ 27)$$

Отрицательный знак частоты показывает, что при соответствующем переходе происходит не излучение, а поглощение кванта этой частоты.

Классификация состояний по моменту импульса. Состояния движения электрона с различными моментами импульса имеют специальные названия. Если квантовое орбитальное число l равно нулю, то говорят, что электрон находится в s-состоянии, при $l = 1$ – в p-состоянии и т. д.

Таблица 2

Орбитальное число l	0	1	2	3	4
Состояние	s	p	d	f	g

При рассмотрении движения электронов говорят об s-электронах, p-электронах, d-электронах и т. д. Это означает, что имеются в виду электроны, орбитальные квантовые числа которых равны 0, 1, 2 и т. д. Говоря о p-состоянии, d-состоянии и т. д., имеют в виду состояния движения, в которых орбитальное квантовое число равно 1, 3 и т. д

29. Прохождение микрочастиц через потенциальный барьер

Рассматриваются прохождение микрочастиц через потенциальный барьер и соответствующие физические явления

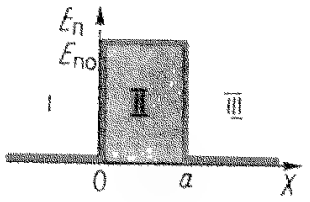
Определение потенциального барьера. *Потенциальным барьером* называется область пространства, где потенциальная энергия больше, чем в окружающих областях пространства. Рассмотрим для примера наипростейший случай одномерного движения с потенциальным барьером прямоугольной формы (рис 59). В областях I $(-\infty < x < 0)$ и III $(a < x < \infty)$ потенциальную энергию частицы, не ограничивая общности, можно считать равной нулю. Область II $(0 < x < a)$, где потенциальная энергия частицы равна $E_{по}$, является потенциальным барьером.

Если частица, имеющая энергию E, движется в области I в положи-

---

** Радиальные функции и собственные значения энергии при движении в центрально-симметричном поле определяются конкретным видом поля Зависимость волновой функции от углов для всех сферически-симметричных полей одинакова и описывается сферическими функциями

* Сформулируйте все правила коммутации момента импульса и его проекций
Чем определяется четность сферической функции?
Сформулируйте правила отбора для ротатора
Как классифицируются состояния по моменту импульса?



59

Прямоугольный потенциальный барьер

тельном направлении оси X, т.е. по направлению к потенциальному барьеру, то, по классической теории, при $E < E_{п0}$ частица не сможет преодолеть потенциального барьера, поскольку ее энергия недостаточна для этого. В результате частица отразится от потенциального барьера, изменив направление своего движения на обратное. В случае $E > E_{п0}$ частица наверняка преодолеет потенциальный барьер и попадет в область III, где будет продолжать двигаться с прежней энергией в положительном направлении оси X.

Однако квантовая механика приводит к заключению, что в случае $E < E_{п0}$ существует определенная вероятность проникновения частицы через потенциальный барьер из области I в область III, а для $E > E_{п0}$ существует определенная вероятность отражения частицы от потенциального барьера Явление проникновения частицы через потенциальный барьер называют *туннельным эффектом*. Он имеет большое значение в некоторых физических процессах.

Коэффициент прохождения и коэффициент отражения. Явление прохождения через потенциальный барьер и отражения от него характеризуется с помощью коэффициента прохождения D потенциального барьера и коэффициента отражения R. Эти коэффициенты определяются как отношение плотности потока отраженных и прошедших частиц к плотности потока падающих частиц. Очевидно, что

$$D + R = 1 \qquad (29\ 1)$$

Прямоугольный потенциальный барьер. Рассмотрим для определенности случай $E < E_{п0}$ и найдем коэффициенты D и R. Уравнение Шредингера в различных областях имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
&(\mathrm{I})\ \Psi_1'' + k_1^2\Psi_1 = 0, && k_1^2 = 2mE/\hbar^2 \equiv k^2,\\
&(\mathrm{II})\ \Psi_2'' - k_2^2\Psi_2 = 0, && k_2^2 = (2m/\hbar^2)(E_{п0} - E) > 0,\\
&(\mathrm{III})\ \Psi_3'' + k_3^2\Psi_3 = 0, && k_3^2 = 2mE/\hbar^2 \equiv k^2,
\end{aligned} \qquad (29.2)$$

где штрихами обозначены производные по x.

В области I имеются как падающая, так и отраженная волны:

$$\Psi_1 = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \qquad (29\ 3)$$

а в области III – только прошедшая волна, движущаяся в положительном направлении оси X.

$$\Psi_2 = A_3 e^{ik(x-a)} \qquad (29\ 4)$$

В области II общее решение имеет, очевидно, вид

$$\Psi_2 = A_2 e^{-k_2 x} + B_2 e^{k_2 x}. \qquad (29\ 5)$$

Плотность потоков падающих, отраженных и прошедших частиц равна соответственно

$$j_{пад} = (\hbar k/m)\,|A_1|^2,\ j_{отр} = -(\hbar k/m)\,|B_1|^2,$$
$$j_{прош} = (\hbar k/m)\,|A_3|^2,$$

По определению,

$$D = |j_{прош}|/|j_{пад}| = |A_3|^2/|A_1|^2, \qquad (29.6)$$
$$R = |j_{отр}|/|j_{пад}| = |B_1|^2/|A_1|^2 \qquad (29.7)$$

Из условий непрерывности волновой функции и ее производной в точках $x = 0$, $x = a$ находим следующие соотношения между коэффициентами:

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2, \qquad (29\ 8а)$$
$$A_2 e^{-k_2 a} + B_2 e^{k_2 a} = A_3, \qquad (29\ 8б)$$

$$ik(A_1 - B_1) = k_2(B_2 - A_2), \qquad (29\,8в)$$

$$k_2(B_2 e^{k_2 a} - A_2 e^{-k_2 a}) = ikA_3. \qquad (29\,8г)$$

Из (29.8г), (29.8б) следует, что

$$A_2 = {}^1/_2(1 - in)e^{k_2 a}A_3,$$

$$B_2 = {}^1/_2(1 + in)e^{-k_2 a}A_3.$$

Здесь

$$n = k/k_2 = [E/(E_{п0} - E)]^{1/2}.$$

Так как $|1 - in| = |1 + in|$, то из последних двух уравнений следует, что $|A_2| \gg |B_2|$. Поэтому можно положить $B_2 = 0$. Решая уравнения (29 8), находим

$$A_1 = (1 - in)(1 + n)e^{k_2 a}A_3/(2n),$$

$$B_1 = (1 - in)(n - 1)e^{k_2 a}A_3/(4n).$$

Отсюда для коэффициента прохождения получаем выражение

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{16n^2}{(1 + n^2)^2}\exp(-2k_2 a) =$$

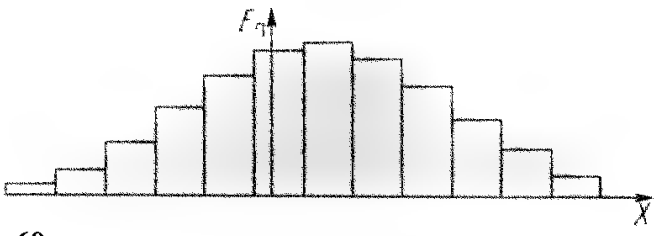
$$= \frac{16n^2}{(1 + n^2)^2}\exp\{-[8m(E_{п0} - E)]^{1/2}a/\hbar\}. \qquad (29.9)$$

Коэффициент прохождения не слишком мал тогда, когда

$$[8m(E_{п0} - E)]^{1/2}a/\hbar \leqslant 1$$

Для электрона ($m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$кг)

$$a \leqslant \frac{\hbar}{[8m(E_{п0} - E)]^{1/2}} \approx (E_{п0} - E)^{-1/2}\ 10^{-16}\text{ м}$$



60

Потенциальный барьер произвольной формы

Если, например, $E_{п0} - E \approx 1$ эВ $= 1{,}6\ 10^{-19}$ Дж, то коэффициент прохождения отличен от нуля при $a \approx \approx 10^{-10}$м. В макроскопических явлениях туннельный эффект не играет существенной роли.

Потенциальный барьер произвольной формы. Потенциальный барьер произвольной формы можно приближенно представить в виде последовательности потенциальных барьеров прямоугольной формы (рис. 60). Число частиц, проникших черех некоторый прямоугольный барьер, будет начальным числом частиц, падающих на следующий прямоугольный барьер, и т. д. Поэтому коэффициент прохождения барьера определится приближенно как произведение коэффициентов прохождения через прямоугольные потенциальные барьеры. Числовой множитель, стоящий в (29.9) при экспоненте, при плавном изменении потенциальной энергии является медленно меняющейся функцией. Таким образом, для потенциального барьера $E_п(x)$ произвольной формы коэффициент прохождения равен

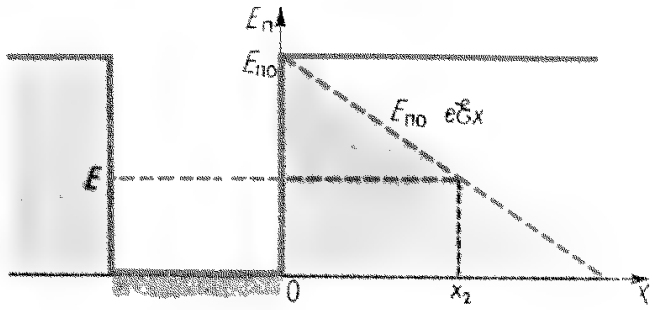
$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m[E_п(x) - E]}\,dx\right\} \qquad (29.10)$$

Холодиая эмиссия электронов из металла. Прохождение микрочастиц через потенциальный барьер приво-

---

** Потенциальным барьером называется область пространства, где величина потенциальной энергии больше, чем в окружающих областях пространства
Туннельным эффектом называется проникновение частицы через потенциальный барьер При туннельном эффекте в области потенциального барьера нарушается закон сохранения энергии

* Как объясняется холодная эмиссия электронов из металла?
Чем объясняется очень большой интервал значения постоянной радиоактивного α-распада?



61

К объяснению «холодной эмиссии» электронов из металла:
$\mathscr{E}$ напряженность электрического поля

дит к холодной эмиссии электронов из металла. Электроны в металле удерживаются некоторыми силами притяжения, так что для удаления электрона из металла необходимо затратить определенную работу. Это означает, что потенциальная энергия электрона вне металла больше, чем внутри него, причем на границе металл–вакуум потенциальная энергия резко возрастает (рис. 61). Электроны внутри металла занимают наинизшие энергетические уровни. Если вблизи поверхности металла имеется электрическое поле порядка 10^8 В/м, которое стремится вырвать электроны из металла, то электроны начинают покидать поверхность металла. Это явление называется *холодной эмиссией*. В рамках классической механики оно непонятно: электрическое поле в металл не проникает и изменяет потенциальную энергию лишь вне металла (штриховая линия на рис. 61). Для того чтобы покинуть металл, электронам необходимо преодолеть потенциальный барьер. Однако их энергия меньше, чем высота потенциального барьера. Поэтому электроны не могут покинуть металл. Можно было бы предположить, что внешнее поле понижает высоту потенциального барьера, благодаря чему высота барьера оказывается меньше, чем энергия электронов в металле. При этом предположении возникновение «холодной эмиссии» можно было бы объяснить также и в рамках классической механики, но тогда ток эмиссии должен быть весьма большим и подчиняться таким закономерностям, которые не наблюдаются экспериментально. Поэтому предположение о понижении высоты потенциального барьера должно быть отброшено.

Явление холодной эмиссии электронов из металла объясняется квантовым туннельным эффектом. Вычисление коэффициента прохождения сводится к вычислению интеграла

$$I = \frac{2}{\hbar}\int_0^{x_2} \sqrt{2m\,[E_п(x) - E]}\,\mathrm{d}x,$$

$$E_п(x) = E_{п0} - e\mathscr{E}x,\ E_п(x_2) = E,$$

который равен

$$I = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\mathscr{E}\hbar}(E_{п0} - E)^{3/2} = \frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}},$$

где

$$\mathscr{E}_0 = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar}(E_{п0} - E)^{3/2} \approx 10^8\ \text{В/м},$$

Так как ток эмиссии пропорционален коэффициенту прохождения барьера, то в соответствии с формулой (29.10) зависимость плотности тока эмиссии от напряженности электрического поля должна иметь вид

$$j = j_0 \exp(-\mathscr{E}_0/\mathscr{E})$$

Такая зависимость хорошо подтверждается экспериментом.

Радиоактивный α-распад. Из опыта известно, что многие тяжелые элементы самопроизвольно испускают α-частицы, т. е. ядра гелия, имеющие заряд $2e$ и массу, примерно в четыре раза большую, чем масса протона.

Вылетев из ядра, α-частицы ускоряются кулоновским полем ядра.

Закон α-распада определяется тем, что с точки зрения внешних условий он происходит самопроизвольно. Число dN распавшихся атомов в течение промежутка времени dt пропорционально этому промежутку и числу атомов N, которые могут испытать распад:

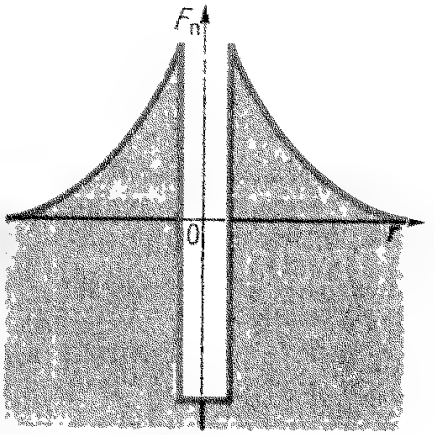
$$dN = -\lambda N dt. \qquad (29.11)$$

Коэффициент пропорциональности λ называется *постоянной распада*. Интегрирование уравнения (29.11) приводит к формуле

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (29.12)$$

где N_0 – число радиоактивных атомов в момент $t = 0$; $N(t)$ – число радиоактивных атомов, не испытавших распада к моменту времени t. Величина λ у различных радиоактивных элементов изменяется в очень значительных пределах от 10^6 с$^{-1}$ до 10^{18} с$^{-1}$. Объяснение такого большого разброса в числовом значении λ – наиболее трудная задача теории.

Вторым трудным вопросом является вопрос об энергии α-частиц, вылетающих из ядра в результате радиоактивного распада Не ясно, почему эта энергия сравнительно мала. Опыты Резерфорда по бомбардировке α-частицами ядер радиоактивных элементов показали, что α-частицы могут приближаться к ядру на очень малые расстояния, которые зависят от энергии α-частиц. В момент максимального сближения вся кинетическая энергия α-частицы переходит в ее потенциальную энергию. После этого α-частица силами кулоновского отталкивания снова разгоняется и приобретает кинетическую энергию, примерно равную первоначальной. В



62

Изменение потенциальной энергии в области ядра

момент максимального сближения α-частицы и ядра захват α-частицы и изменение ядра не происходит; это означает, что α-частица находится вне ядра. Отсюда можно заключить, что при радиоактивном распаде α-частицы вылетают из ядра с расстояний от центра ядра меньших, чем расстояние между ядром и бомбардирующей ядро α-частицей. Поэтому кулоновские силы отталкивания должны ускорять α-частицу, образовавшуюся в результате радиоактивного распада, сильнее, чем α-частицу, которая при бомбардировке приблизилась к ядру. Следовательно, энергия α-частиц, образовавшихся в результате радиоактивного распада, должна быть больше энергии α-частиц, которыми бомбардируется ядро, если эта бомбардировка не сопровождается захватом α-частиц и изменением ядра. Однако опыт показывает, что это не так. В действительности энергия α-частиц, являющихся продуктом радиоактивного распада, значительно меньше той, которую можно было бы ожидать на основании только что изложенных соображений. Дело обстоит так, что как будто бы α-частица начи-

нает ускоряться кулоновским полем отталкивания ядра с больших расстояний, чем размеры ядра. Это обстоятельство нельзя понять в рамках классических представлений

Радиоактивный α-распад нашел свое объяснение в туннельном эффекте Потенциальная энергия положительно заряженной α-частицы в поле положительно заряженного ядра является положительной и возрастает обратно пропорционально расстоянию от ядра при уменьшении этого расстояния (рис 62) Если бы, кроме сил кулоновского отталкивания, никаких других сил не существовало, то частица не смогла бы удержаться в ядре. Однако при некотором малом расстоянии в действие вступают большие ядерные силы притяжения, которые удерживают α-частицу в ядре. Эти ядерные силы притяжения резко уменьшают потенциальную энергию (притяжение!), в результате чего в области, имеющей размеры ядра, для α-частицы образуется потенциальная яма, которая от внешнего пространства отделена потенциальным барьером По классической механике, покинуть ядро могут только те α-частицы, энергия которых больше высоты потенциального барьера Однако эксперименты по бомбардировке ядер показывают, что энергия α-частиц, вылетающих из ядра, меньше высоты потенциального барьера Следовательно, α-частицы, вылетающие из ядра, проникают через потенциальный барьер посредством туннельного эффекта.

Найдем связь между постоянной распада λ и коэффициентом прохождения D. Двигаясь в ядре, α-частица сталкивается со стенками потенциального барьера. Вероятность проникнуть через потенциальный барьер при одном столкновении равна D. В единицу времени, очевидно, число столкновений равно $n = v/(2r)$, где v – скорость α-частиц в ядре, r – радиус ядра. Если общее число атомов есть N, то число атомов $\mathrm{d}N$, испытавших α-распад в результате проникновений α-частиц через потенциальные барьеры в течение времени $\mathrm{d}t$, равно

$$\mathrm{d}N = -NnD\,\mathrm{d}t.$$

Тогда

$$\lambda = vD/(2r) = [vD_0/(2r)]\exp(-I), \qquad (29\ 13)$$

где

$$I = \frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{r_1}\sqrt{2m[E_{\text{п}}(r) - E]}\,\mathrm{d}r.$$

Величина r_1 находится из условия

$$E_{\text{п}}(r_1) = 2Ze^2/r_1 = E,$$

т е.

$$r_1 = 2Ze^2/E.$$

Учитывая, что $r_0 \ll r_1$, при вычислении интеграла величину r_0 можно заменить нулем, тогда

$$I = [(8mE)^{1/2}/\hbar]\int_0^{2Ze^2/E}\sqrt{2Ze^2/(Er) - 1}\,\mathrm{d}r$$

Полагая $(2Ze^2/E)\sin^2 x = r$, находим

$$I = [(8mE)^{1/2}/\hbar](4Ze^2/E)\int_0^{\pi/2}\cos^2 x\mathrm{d}x =$$

$$= [\pi(8m)^{1/2}/\hbar]Ze^2/\sqrt{E} \qquad (29\ 14)$$

В результате вылета из ядра α-частицы заряд в ядре уменьшается на два элементарных заряда, а число частиц в ядре уменьшается на два протона и два нейтрона, которые входят в состав α-частицы и улетают вместе с ней. В результате α-распада образуется новое ядро, которое, в свою очередь, может быть радиоактивным. Совокупность ядер, обра-

зующихся друг из друга в результате α-распада, образует семейство ядер.

Пусть E_0 – энергия вылета α-частицы из ядра, являющегося родоначальником семейства, и $E = E_0 + \Delta E$ – энергия вылета α-частицы из какого-либо ядра семейства. Как показывает эксперимент, энергия α-частиц у различных ядер семейства изменяется мало по сравнению с энергией α-частиц Это означает, что $\Delta E \ll E_0$ и, следовательно,

$$E^{-1/2} = (E_0 + \Delta E)^{-1/2} \approx$$

$$\approx E_0^{-1/2}[1 - \Delta E/(2E_0)]$$

Из (29 13) с учетом (29.14) следует, что

$$\ln\lambda = \ln[vD/(2r)] - 2\pi\sqrt{2m}\,Ze^2/(\hbar\sqrt{E_0}) +$$

$$+ \pi\sqrt{2m}\,Ze^2\Delta E/(\hbar E_0^{3/2}),$$

т. е.

$$\ln\lambda = a + b\Delta E, \qquad (29\ 15)$$

где

$$a = \ln[vD/(2r)] -$$

$$- 2\pi\sqrt{2m}\,Ze^2/(\hbar\sqrt{E_0}) \approx \text{const},$$

$$b = \pi\sqrt{2m}\,Ze^2/(\hbar E_0^{3/2}) \approx \text{const}.$$

Формула (29.15) выражает установленный экспериментально закон *Гейгера – Нэттола* о линейной зависимости логарифма постоянной распада от разницы в энергиях вылета α-частиц Эта формула хорошо объясняет сильное различие постоянных распада у различных радиоактивных ядер семейства: хотя величины a, b, ΔE от ядра к ядру изменяются не очень сильно, величина λ, стоящая под знаком логарифма, изменяется значительно.

Количественные измерения показывают, что объяснение α-распада с помощью туннельного эффекта хорошо согласуется с экспериментом.

Задачи

6.1. Потенциальная энергия $E_п$ частицы равна 0 при $x<0$ и $E_{п0}$ при $x>0$ Частица движется слева направо с полной энергией $E > E_{п0}$ Найти коэффициент отражения и коэффициент прохождения через потенциальный порог

6.2. Для электрона в одномерной потенциальной яме шириной 0,2 нм найти минимальную энергию E_1 (на первом энергетическом уровне), разность энергий $E_2 - E_1$, а также длину волны фотона с энергией $E_2 - E_1$

6.3. В первом приближении маятник можно рассматривать как осциллятор Определить энергию нулевых колебаний маятника длиной 1 м, находящегося в гравитационном поле Земли

6.4. Какая доля электронов с энергией 1 эВ пройдет через потенциальный барьер высотой 8 эВ и толщиной 0,5 и 0,3 нм?

6.5. Можно считать, что захваченная ядром α-частица находится в потенциальной яме Считая, что радиус ядра равен $1{,}4\ 10^{-15}$ м, а высота потенциального барьера на поверхности ядра составляет 4 МэВ, определить отнесенную к 1 с вероятность выхода α-частицы из ядра при ее энергии 1 и 2 МэВ

6.6. Найти спектр энергий изотропного гармонического осциллятора, гамильтониан которого

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{D}{2}(x^2 + y^2)$$

6.7. Поток электронов с энергией 1 эВ движется к потенциальному прямоугольному барьеру высотой 10 эВ и бесконечной ширины На каком расстоянии от поверхности потенциального барьера плотность потока числа электронов уменьшится в е раз по сравнению с плотностью потока на поверхности?

6.8. Найти вероятность того, что электрон в основном состоянии линейного осциллятора находится в пределах области его движения по классической теории

6.9. Чему равна вероятность нахождения электрона вне классических границ его движения для линейного осциллятора в первом возбужденном состоянии?

6.10. Волновая функция, описывающая состояние движения частицы в потенциальной яме (см рис 55), имеет вид $\Psi = Ax(a - x)$ Найти разложение Ψ по собственным функциям частицы в потенциальной яме

6.11. Чему равна средняя энергия частицы в состоянии, описываемом волновой функцией Ψ в задаче 6 10?

6.12. Считая, что положительный заряд Ze распределен равномерно в объеме ядра радиуса $5\ 10^{-15}$ м, найти энергию связи отрицательного точечного заряда $q = -e$, помещенного в центр ядра Вычислить по соотношению неопределенностей импульс и энергию электрона, заключенного в объеме ядра Может ли электрон находиться в ядре?

Ответы

6.1. $[(1 - \sqrt{1 - E_{п\,0}/E})/(1 + \sqrt{1 - E_{п\,0}/E})]^2$, $(4\sqrt{1 - E_{п\,0}/E})/(1 + \sqrt{1 - E_{п\,0}/E})^2$ **6.2.** 0,939 МэВ, 2,82 МэВ, $0{,}44\ 10^{-3}$ нм **6.3.** 10^{-34} Дж **6.4.** $2{,}2\ 10^{-6}$, $4{,}3\ 10^{4}$ **6.5.** 0,0423, 0,124 **6.6.** $\hbar\omega(n_x + n_y + 1)$, $n_x = 0, 1, 2, \ldots$, $n_y = 0, 1, 2, \ldots$, $\omega = (D/m)^{1/2}$ **6.7.** 0,325 нм **6.8.** 0,8427 **6.9.** 0,1116 **6.10.** $(8Aa^2/\pi^3)[\sin(\pi x/a) + (1/27)\sin(3\pi x/a) + (1/125) \times \sin(5\pi x/a) + \ldots]$ **6.11.** $1{,}013E_1$ **6.12.** 4 МэВ, $4\ 10^{20}$ кг м/с, 80 МэВ, нет

30

Стационарные состояния атома водорода и спектр излучения

31

Учет конечности массы ядра

32

Водородоподобные атомы и системы

33

Атомы щелочных металлов

34

Дублетная структура спектров щелочных металлов и спин электрона

7

АТОМ ВОДОРОДА И ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

Атом водорода – простейшая реальная атомная система, для которой были получены точные решения уравнений квантовой механики. Блестящее совпадение теории с результатами экспериментов стало первым решающим подтверждением справедливости квантово-механического подхода к изучению явлений микромира.

30. Стационарные состояния атома водорода и спектр излучения

Рассматриваются свойства собственных функций, энергетический спектр атома водорода и распределение электронной плотности в различных состояниях, а также спектр излучения

Собственные значения и собственные функции. Атом водорода является простейшим атомом. Он состоит из протона и электрона, между которыми действует сила электрического притяжения $[E_{\text{п}}(r) = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)]$. Масса протона во много раз больше массы электрона, поэтому приближенно протон можно считать покоящимся. Энергия такой системы из двух частиц определяется посредством решения уравнения для радиальной части волновой функции (см. § 28)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R = 0 \quad (30.1)$$

Для общности в последнем уравнении заряд ядра примем равным Ze Решая (30 1) при $Z > 1$, найдем энергетические уровни положительного иона, у которого сохранился лишь один электрон Для краткости положим

$$A = -2mE/\hbar^2,$$
$$2B = 2mZe^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2) \quad (30\ 2)$$

и введем новую независимую переменную

$$\rho = 2\sqrt{A}\,r \quad (30\ 3)$$

Уравнение (30.1) примет при этом вид

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{A}}\frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R = 0 \quad (30\ 4)$$

(штрихами обозначены производные по ρ). Найдем асимптотическое поведение R при $\rho \to \infty$. В этом случае членами, пропорциональными $1/\rho$ и $1/\rho^2$ в уравнении (30 4), можно пренебречь, в результате чего уравнение принимает вид

$$R'' - R/4 \approx 0. \quad (30\ 5)$$

Следовательно, при $\rho \to \infty$

$$R \sim \mathrm{e}^{-\rho/2} \quad (30\ 6)$$

Решение с положительной экспонентой отбрасывается из-за требования конечности волновой функции. При $\rho \to 0$ главными членами уравнения являются члены с максимальной степенью ρ в знаменателе Поэтому при $\rho \to 0$

$$R'' + 2R'/\rho - l(l+1)R/\rho^2 = 0 \quad (30\ 7)$$

Считая, что при $\rho \to 0$ решение R ведет себя как

$$R \sim \rho^\gamma, \quad (30\ 8)$$

и учитывая, что

$$R' \sim \gamma\rho^{\gamma-1}, \qquad R'' \sim \gamma(\gamma-1)\rho^{\gamma-2}, \quad (30\ 9)$$

получаем из (30.8) для определения γ уравнение

$$\gamma(\gamma-1) + 2\gamma - l(l+1) = 0. \quad (30\ 10)$$

Переписав уравнение (30.10) в виде

$$\gamma^2 + \gamma - l(l+1) = 0, \quad (30\ 11)$$

находим его решения:

$$\gamma_{1\,2} = -{}^1\!/_2 \pm \sqrt{{}^1\!/_4 + l^2 + l} = -{}^1\!/_2 \pm (l + {}^1\!/_2) = \begin{cases} l, \\ -l-1 \end{cases} \quad (30\ 12)$$

Решение (30.12) с $\gamma = -l-1$ необходимо отбросить, потому что оно не является конечным в начале координат, как это видно из (30.8) Таким образом, при $\rho \to 0$

$$R \sim \rho^l. \quad (30\ 13)$$

Полагая

$$R = e^{-\rho/2}\rho^l v, \qquad (30\ 14)$$

получаем вместо (30.5) для функции v уравнение

$$\rho v'' + [2(l+1) - \rho]v' + \\ + (B/\sqrt{A} - l - 1)v = 0 \qquad (30\ 15)$$

Исследование асимптотического поведения R при $\rho \to \infty$ и $\rho \to 0$ показывает, что функция v на бесконечности должна расти медленнее, чем $\exp(\rho/2)$, а в нуле должна быть постоянной или равной нулю Поэтому эту функцию следует искать в виде

$$v = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \qquad (30\ 16)$$

Подставляя ряд (30.16) в уравнение (30.15) и перегруппировывая члены, получаем

$$\sum_{k=0}^{\infty} (B/\sqrt{A} - l - 1 - k)\, a_k \rho^k + \\ + \sum_{k=0}^{\infty} [2(l+1)k + k(k-1)]\, a_k \rho^{k-1} = 0. \qquad (30\ 17)$$

Приравнивая нулю коэффициенты при одинаковых степенях ρ в этом ряде, находим рекуррентные соотношения для определения неизвестных коэффициентов a_k

$$a_k(B/\sqrt{A} - l - 1 - k) + \\ + a_{k+1}(k+1)[2(l+1) + k] = 0, \qquad (30\ 18)$$

которые приводят к формуле

$$a_{k+1} = a_k(k + l + 1 - \\ - B/\sqrt{A})/[(k+1)(k+2l+2)] \qquad (30\ 19)$$

Из последнего соотношения следует:

$$a_{k+1}/a_k = (1 - \varepsilon_k)/(k+1),$$

$$\varepsilon_k = (l + 1 + B/\sqrt{A})/(k + 2l + 2) \qquad (30\ 20)$$

Ясно, что $\lim\limits_{k\to\infty} \varepsilon_k \to 0$. Поэтому начиная с некоторого члена $k = k_0$ справедливо неравенство

$$a_{k+1}/a_k = \\ = (1 - \varepsilon_k)/(k+1) > (1 - \varepsilon_{k_0})/(1+k), \qquad (30\ 21)$$

причем при достаточно больших k_0 величина ε_{k_0} может быть сделана сколь угодно малой. Неравенство (30.21) показывает, что начиная с $k = k_0$ члены ряда (30.16) растут быстрее, чем члены ряда

$$e^{(1-\varepsilon_{k_0})\rho} = \sum_{k-0}^{\infty} \frac{(1-\varepsilon_{k_0})^k}{n!}\rho^k \qquad (30\ 22)$$

Поэтому функция v, определяемая бесконечным рядом (30.16), растет быстрее, чем функция (30.22). Число ε_{k_0} может быть выбрано сколь угодно малым. Следовательно, если v представляется бесконечным рядом (30.16), то функция (30.14) на бесконечности обращается в бесконечность, что недопустимо. Поэтому ряд (30.16) не может быть бесконечным Оборвем его на k, т.е. будем считать, что $a_k \neq 0$, $a_{k+1} = a_{k+2} = \ldots = 0$ Из формулы (30.19) видно, что условие обрыва ряда имеет вид

$$B/\sqrt{A} - l - 1 - k = 0 \qquad (30\ 23)$$

Учитывая значения величин B и A, определенных в (30.2), находим следующее выражение для уровней энергии водородоподобного атома:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \qquad (30.24а)$$

где

$$n = l + k + 1. \qquad (30.24б)$$

---

* Какова кратность вырождения уровней энергии атома водорода?
Сформулируйте правило отбора для главного квантового числа
В чем состоит физический смысл распределения плотности в электронном облаке?

Целые числа n, l и k называются соответственно *главным квантовым числом, орбитальным квантовым числом* и *радиальным квантовым числом.*

Поскольку l и k могут принимать значения 0, 1, 2,.. и т.д., главное квантовое число принимает значения

$$n = 1, 2, 3, \ldots . \qquad (30.25)$$

Радиальные волновые функции. Уравнение (30.15) для функции v с учетом (30.23) может быть переписано следующим образом:

$$\rho v'' + [2(l+1) - \rho]v' + \\ + (n - l - 1)v = 0. \qquad (30\ 26)$$

Рассмотрим функцию

$$f = e^{-\rho}\rho^{s+q} \qquad (30.27)$$

Дифференцируя эту функцию по s, получаем уравнение

$$\rho f' + \rho f - (s+q)f = 0 \qquad (30.28)$$

Дифференцируя его $s+1$ раз, находим

$$\rho f^{(s+2)} + (q + 1 - \rho)f^{(s+1)} + (s+1)f^{(s)} = 0. \qquad (30\ 29)$$

Введем теперь новую функцию g по формуле

$$f^{(s)} = e^{-\rho}\rho^{q}g. \qquad (30\ 30)$$

Подставляя это выражение в уравнение (30.29) и сокращая на множитель $e^{-\rho}\rho^{q}$, получаем для g уравнение

$$\rho g'' + [q + 1 - \rho]g' + sg = 0 \qquad (30.31)$$

Решения уравнения (30.31) называются полиномами Лагерра $Q_s^q(\rho)$. Из (30.30) с учетом (30.27) следует, что

$$Q_s^{(q)}(\rho) = e^{\rho}\rho^{-q}\frac{d^s}{d\rho^s}(e^{-\rho}\rho^{q+s}) = \\ = (-1)^s\left[\rho^s - \frac{s(q+s)}{1!}\rho^{s-1} + \right. \\ \left. + \frac{s(s-1)(q+s)(q+s-1)}{2!}\rho^{s-2} - \quad \right]. \qquad (30.32)$$

Сравнение (30.31) с (30.26) показывает, что уравнения совпадают, если в (30.31)

$$q = 2l + 1, \qquad n - l - 1 = s = k. \qquad (30.33)$$

Следовательно,

$$v = N_{nl}Q_{n-l-1}^{\{2l+1\}}(\rho) \qquad (30.34)$$

и радиальная волновая функция, являющаяся собственной функцией уравнения (30.4), записывается следующим образом:

$$R_{nl} = N_{nl}e^{-\rho/2}\rho^{l}Q_k^{(2l+1)}(\rho) \\ (k = n - l - 1) \qquad (30.35)$$

Коэффициент N_{nl} находится из условия нормировки:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = \\ = (2\sqrt{A})^{-3}N_{nl}^2\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2(l+1)}Q_k^{(2l+1)}Q_k^{(2l+1)}d\rho = 1, \qquad (30\ 36)$$

где $r = \rho/(2\sqrt{A})$, причем A дается равенством (30.2). Представив в интеграле, входящем в (30.36), один из полиномов Лагерра в виде

$$Q_k^{(2l+1)} = e^{\rho}\rho^{-2l-1}\frac{d^k}{d\rho^k}(e^{-\rho}\rho^{2l+1+k}), \qquad (30.37)$$

а другой – в виде ряда

$$Q_k^{(2l+1)} = \\ = (-1)^k\left[\rho^k - \frac{k(2l+1+k)}{1!}\rho^{k-1} + \ldots \right] \qquad (30.38)$$

и вычисляя интеграл по частям, получаем

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2(l+1)}Q_k^{(2l+1)}Q_k^{(2l+1)}d\rho =$$
$$= \int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+1+k}[(k+1)!\rho -$$
$$- k(2l+1+k)k!]dk =$$
$$= (2l+2+k)!(k+1)! -$$
$$- k(2l+1+k)k!(2l+l+k)! =$$
$$= (2l+k+1)k!2(l+k+1).$$

Поэтому

$$N_{nl} = 2A^{3/4}[(n-l-1)!(n+l)!n]^{-1/2},$$

причем

$$A = 2mE_n/\hbar^2 = Z/(a_0 n)^2,$$
$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar/(me^2)$$

– радиус первой боровской орбиты в атоме водорода.

Окончательно волновые функции водородоподобного атома могут быть записаны в виде

$$\Psi_{n\,l\,m} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \qquad (30.39а)$$

где

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta),$$

$$R_{nl} =$$
$$= \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{4}{(n-l-1)!(n+1)^1}}e^{-\rho/2}\rho^l Q_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho),$$

(30 39б)

$$\rho = 2Zr/(na_0), \qquad a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2)$$
$$(n = 1, 2, 3, \ldots, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1,$$
$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l) \qquad (30.39в)$$

Уровни энергии E_n вырождены Уровню с номером n принадлежит число состояний

$$\sum_{l=0}^{l=n-1}\sum_{m=-l}^{m=l} 1 = n^2 \qquad (30\,40)$$

Правило отбора для *n*. Нетрудно заметить, что

$$\mathbf{r}_{nn'} = \int R_{nl}\mathbf{r}R_{n'l}dxdydz \neq 0 \qquad (30.41)$$

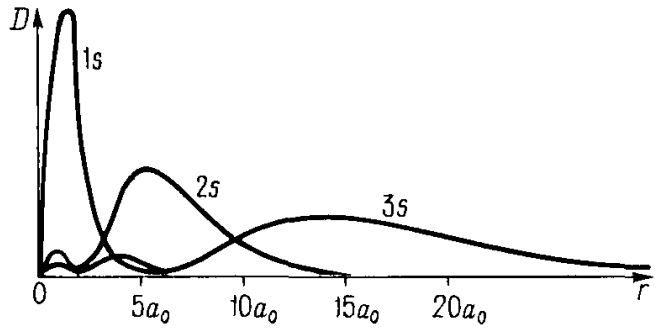
при любых соотношениях между n и n'. Это означает, что правило отбора для главного квантового числа имеет вид

Δn – любое число. (30.42)

Распределение плотиости в электронном облаке. В сферических координатах местоположение электрона в атоме характеризуется величинами r, θ, φ. В квантовой механике нельзя говорить о траектории движения электрона, а смысл имеет лишь вероятность местонахождения электрона в той или иной области пространства. Для наглядности можно говорить об электронном облаке как о распределенном в пространстве вокруг ядра Плотность распределения электронного облака в каждой гочке пропорционально плотности вероятности для электрона находиться в этой точке.

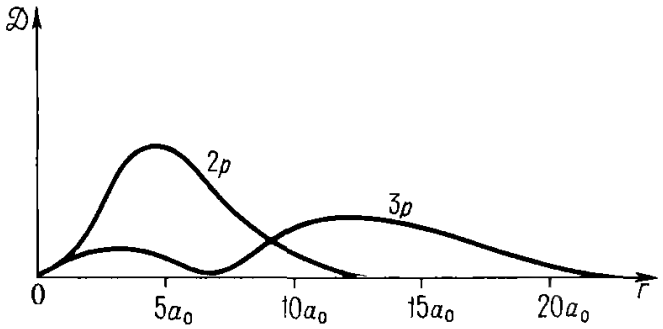
Физический смысл распределения плотности в электронном облаке заключается в следующем. Если имеется очень большое число совершенно одинаковых атомов и если в каждом из этих атомов произведено измерение местоположения электрона, то число случаев, когда электрон окажется в том или ином элементе объема, пропорционально вероятности нахождения электрона в этом элементе объема. Таким путем можно в принципе проверить предсказания теории и получить физическую интерпретацию распределения плотности в электронном облаке

Плотность вероятности местоположения частицы дается квадратом модуля волновой функции В рассматриваемом случае волновая функция имеет вид (30.35). Элемент объема в сферических координатах



63

Распределение плотности электронного облака для круговых орбит



64

Распределение плотности электронного облака для эллиптических орбит

равен $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = r^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}z$ Следовательно, вероятность того, что координаты электрона заключены между $(r, r + \mathrm{d}r)$, $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ и $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$, равна

$$\Psi^*_{nlm}(r,\theta,\varphi)\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)r^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}r \qquad (30\,43)$$

Прежде всего исследуем распределение электронной плотности в радиальном направлении. Для этого воспользуемся для Ψ ее выражением по (30.39) и произведем усреднение по углам θ и φ. В результате останется лишь зависимость от r, описываемая функцией R_{nl}. Формула (30.43) показывает, что распределение плотности в радиальном направлении характеризуется функцией

$$D_{nl}(r) = R^2_{nl} r^2 . \qquad (30\,44)$$

Рассмотрим наиболее существенные особенности этого распределения.

При $k = 0$, $l = n - 1$ орбиты являются круговыми. Чтобы в этом убедиться, заметим, что модуль момента импульса равен $|\mathbf{L}| = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}| = mvr \sin(\check{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{v}})$. При фиксированном модуле скорости v, или, что то же самое, при фиксированной энергии, момент импульса имеет максимальное значение, когда $\sin(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 1$, что осуществляется при круговой орбите. Максимальное значение момента импульса при $n = \mathrm{const}$ в квантовой теории достигается при $l = n - 1$ (при фиксированном n) Следовательно, состояния с $l = n - 1$ соответствуют движениям по круговым орбитам классической теории. Для этих состояний $Q_0^{(2l+1)} = 1 = \mathrm{const}$, $R_{nl} = \mathrm{const}\, \mathrm{e}^{-\rho/2} \rho^{n-1}$ и

$$D(r) = \mathrm{const}\, \mathrm{e}^{-\rho} \rho^{2n} . \qquad (30\,45)$$

Вид функции $D(r)$ представлен на рис. 63. Из условия

$$\partial D / \partial \rho = 0$$

находим радиус, при котором достигается максимум плотности

$$r_n = n^2 a_0 / Z, \qquad (30\,46)$$

совпадающий с боровским радиусом соответствующей орбиты.

При $k \neq 0$ орбиты эллиптические. Полином Лагерра k-й степени имеет k корней. Поэтому функция $D(r)$ k раз обращается в нуль (рис. 64).

Схема уровней энергии водородного атома и спектр излучения. Поскольку формулы (30 24а) и (14.19) не отличаются, схема уровней атома водорода, полученная по формуле (30.24а), совпадает со схемой уровней по теории Бора (см. § 14). Частоты

излучения и различные серии спектра атома водорода описываются формулами, полученными в теории Бора. Поэтому повторять их нет необходимости, и мы лишь отметим различие в интерпретации формул. Теория Бора не могла объяснить, почему значение $n = 0$ в формуле (14.19) должно быть отброшено. В формуле же (30.24а) значение $n = 0$ исключается, поскольку $n = l + k + 1$, а l и k могут принимать только нулевые или положительные значения. Второе различие заключается в интерпретации характера движения и квантовых переходов. В теории Бора считается, что электрон движется по орбите вокруг ядра по законам классической механики. Отличие от классической электродинамики состояло в том, что электрон не излучает при ускоренном движении. Вне классической механики оставался также вопрос о выборе орбиты (правило квантования Бора). Излучение в теории Бора объяснялось законом сохранения энергии при переходе электрона с одной орбиты на другую.

В квантовой механике интерпретация движения электрона другая. Прежде всего нельзя говорить о движении электрона по какой-то траектории, т. е. нельзя представить координаты электрона как функции времени. Это связано с общими особенностями вероятностного описания движения микрочастиц в квантовой механике. Поэтому вместо представления о движении электрона по определенной орбите употребляется представление о состоянии движения электрона, описываемого той или иной волновой функцией, т. е. говорят, что электрон находится в том или ином состоянии. Состояние движения электрона не всегда имеет даже какой-то приближенный классический аналог. Например, при $l = 0$ орбитальный момент импульса электрона равен нулю. В классической интерпретации это соответствует движению электрона вдоль радиуса, т. е. электрон при своем движении должен пересекать область, занятую ядром. Такое движение в классической механике невозможно. В квантовой же механике состояние с нулевым орбитальным моментом импульса существует – это s-состояние электрона. Распределение электронного облака в этом состоянии сферически-симметрично. Отсутствие орбитального момента импульса электрона, находящегося в s-состоянии, надежно подтверждено экспериментами.

Переход электрона с одной орбиты на другую в теории Бора связан с представлением о пространственном перемещении электрона, переход же электрона из одного состояния в другое в квантовой механике не связан с пространственным движением электрона.

31. Учет конечности массы ядра

Вычисляется сдвиг энергетических уровней, обусловленный конечностью массы ядра

Гамильтониан с учетом конечности массы ядра. Поскольку масса ядра много больше массы электрона, мы пренебрегли движением ядра, т. е. считали массу ядра бесконечной. Фактически же масса ядра конечна, и поэтому электрон и ядро движутся вокруг общего центра масс. Это движение ядра оказывает некоторое, хотя и небольшое, влияние на спектр. Обозначим: $\mathbf{r}_1$ – радиус-вектор электрона, а $\mathbf{r}_2$ – радиус-вектор ядра. Импульсы и массы электрона и ядра пусть будут соответственно $\mathbf{p}_1$ и m, $\mathbf{p}_2$ и M. Очевидно, полный гамильтониан системы ядро – электрон имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2M}\hat{p}_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \tag{31.1}$$

В уравнении Шредингера

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \tag{31.2}$$

перейдем от векторов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ к другим переменным по формулам

$$\mathbf{r}_ц = (m\,\mathbf{r}_1 + M\,\mathbf{r}_2)/(m + M), \tag{31.3}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \tag{31.4}$$

Вектор $\mathbf{r}_ц$ – радиус-вектор, проведенный к центру масс системы ядро–электрон, а $\mathbf{r}$ – радиус-вектор от ядра к электрону. Из (31.3) и (31.4) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m}{m+M}\frac{\partial}{\partial x_ц},$$
$$\frac{\partial}{\partial x_2} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{M}{m+M}\frac{\partial}{\partial x_ц} \tag{31.5}$$

Тогда

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2} = \frac{1}{m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{2}{m+M}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial x_ц} + \frac{m}{(m+M)^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_ц^2},$$
$$\frac{1}{M}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2} = \frac{1}{M}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{2}{m+M}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial x_ц} + \frac{M}{(m+M)^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_ц^2} \tag{31.6}$$

Формулы для y и z аналогичны (31.6). Поэтому гамильтониан (31.1) в новых переменных имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)\nabla^2 + \frac{1}{m+M}\nabla_ц^2\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{31.7}$$

где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$
$$\nabla_ц^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_ц^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_ц^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_ц^2}.$$

Тогда [см. (31.2)]

$$E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_ц) = \left(-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_ц}\nabla_ц^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_ц), \tag{31.8}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}, \qquad M_ц = m + M$$

Сдвиг энергетических уровней. Полагая

$$\Psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_ц}\Psi(\mathbf{r}), \tag{31.9}$$

где функция $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_ц)$ описывает равномерное движение центра масс системы, получаем для функции $\Psi(\mathbf{r})$ уравнение

$$\nabla^2\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - E_ц + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi = 0, \tag{31.10}$$

где

$$E_ц = \hbar^2 k^2/(2M_ц) \tag{31.10a}$$

– кинетическая энергия равномерного движения системы как целого,

$$\mu = mM/(m + M) \tag{31.11}$$

– *приведенная масса* системы электрон–ядро. Очевидно, что, не ограничивая общности, центр масс системы электрон–ядро можно считать неподвижным и положить $E_ц = 0$. Тогда (31.10) сведется к уравнению

$$\nabla^2\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi = 0, \tag{31.12}$$

** Изотопический сдвиг уровней энергии свидетельствует о том, что массу электрона в атоме нельзя считать размазанной по электронному облаку.

совпадающему с уравнением Шредингера для частицы с приведенной массой μ, которая движется в кулоновском поле неподвижного ядра. Поэтому все полученные выше результаты сохраняют силу, если везде массу электрона m заменить на приведенную массу (31.11). В частности, для энергии стационарных состояний вместо (30.24а) получаем формулу

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\times$$
$$\times\frac{1}{1+m/M} \approx -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\left(1-\frac{m}{M}\right). \quad (31.13)$$

Она показывает, что
частоты излучения оказываются сдвинутыми относительно тех положений, которые они должны были бы занимать, если бы масса ядра была бесконечной

Сдвиг зависит от массы ядра. Следовательно, линии излучения различных изотопов оказываются сдвинутыми друг относительно друга. Этот сдвиг называется изотопическим (см. § 14)

В s-состоянии атома водорода «электронное облако» сферически-симметрично. Наличие изотопического сдвига уровня энергии в этом случае подтверждает, что нельзя электрон в этом состоянии считать «размазанным» по области электронного облака в виде непрерывного распределения его массы.

32. Водородоподобные атомы и системы

Дается классификация водородоподобных атомов и систем, описываются их свойства и количественные характеристики

Определение и общая характеристика. Водородоподобными атомами и системами называются структуры, состоящие из двух точечных масс, между которыми действуют электрические силы притяжения. Прототипом всех водородоподобных атомов и систем является атом водорода, состоящий из протона с зарядом e и электрона с зарядом $-e$. В § 30, 31 для придания формулам общности заряд одной из взаимодействующих частиц принят равным Ze. Поэтому все формулы § 30, 31 применимы ко всем водородоподобным атомам и системам. Для атома водорода $Z = 1$, а массы M и m равны соответственно массам протона и электрона.

Водородоподобные ионы и изотопы водорода. Водородоподобными ионами (в порядке возрастания Z) являются He^+ ($Z = 2$), Li^{++} ($Z = 3$), Be^{+++} ($Z = 4$) и т. д. Из формул (30.46) и (30.24а) следует, что радиус первой боровской орбиты (и соответственно других орбит) в атомах He, Li, Be в Z раз меньше, чем в атоме водорода, а ионизационный потенциал в Z^2 раз больше, если пренебречь небольшой поправкой на изменение приведенной массы.

В изотопах водорода (дейтерий и тритий) протон замещен соответственно на дейтрон, состоящий из протона и нейтрона, и тритон, состоящий из протона и двух нейтронов. Поэтому у дейтерия и трития $Z = 1$, как и у атома водорода, а различие в энергетических уровнях обусловливается лишь неодинаковостью приведенных масс. Поскольку массы дейтрона и тритона больше массы протона примерно в два и три раза соответственно, относительная разность приведенных масс для протона, дейтрона и тритона имеет порядок 10^{-3}. Это означает, что радиусы орбит и ионизационные потенциалы для дейтерия и трития практически совпадают с соответствующими величи-

нами для атома водорода. Небольшое различие в приведенных массах приводит к изотопическому сдвигу частот спектральных линий излучения. Относительное значение изотопического сдвига имеет порядок 10^{-3} частоты излучения.

Позитроний и мюоний. Позитронием называется водороподобная система, состоящая из позитрона e^+ и электрона e^-. Позитрон имеет массу электрона и единичный положительный заряд. Для этой системы $Z = 1$, а приведенная масса почти в два раза меньше приведенной массы для атома водорода. Поэтому радиус боровской орбиты у позитрония в два раза больше, а ионизационный потенциал в два раза меньше, чем соответствующие значения у атома водорода.

Мюоний состоит из положительного мюона μ^+ и электрона. Мюон аналогичен по своим свойствам позитрону, но имеет массу, примерно в 207 раз большую массы позитрона. Он относится, так же как позитрон и электрон, к классу частиц, называемых лептонами, которые не участвуют в сильных взаимодействиях. Мюон нестабилен, и его время жизни равно примерно 2,2 мкс. Для мюона $Z = 1$, а приведенная масса практически равна приведенной массе атома водорода. Поэтому боровский радиус и ионизационный потенциал у мюония практически равны соответствующим величинам атома водорода.

Позитроний и мюоний являются *нестабильными атомами*. Нестабильность мюония определяется нестабильностью мюона, а время его жизни – временем жизни мюона. Нестабильность позитрония обусловливается возможностью взаимной аннигиляции позитрона и электрона, в результате которой образуются γ-кванты. Существует два вида позитрония: *ортопозитроний*, у которого спины позитрона и электрона параллельны, и *парапозитроний*, у которого спины позитрона и электрона антипараллельны. Ортопозитроний аннигилирует в три γ-кванта за время $1{,}4 \times \times 10^{-7}$ с, а парапозитроний – в два γ-кванта за время $1{,}25 \cdot 10^{-10}$ с.

Мюонные атомы. Таким термином обозначаются атомы, заряд ядра которых Ze, а электрон замещен *отрицательным мюоном* μ^-. Масса и время жизни отрицательного мюона равны соответствующим величинам положительного мюона, а его заряд имеет отрицательный знак. Все формулы § 30, 31 остаются для мюонных атомов без изменения, надо лишь в них заменить массу электрона на массу отрицательного мюона, которая в 207 раз больше. В результате получается, что входящая в формулы приведенная масса увеличивается в 186 раз.

У мюонного атома, получаемого в результате замещения в атоме водорода ($Z = 1$) электрона на отрицательный мюон, радиус боровской орбиты в 186 раз меньше, а ионизационный потенциал в 186 раз больше значений соответствующих величин у атома водорода. Частоты спектральных линий также увеличиваются в 186 раз по сравнению с частотами спектральных линий атома водорода, испускаемых при аналогичных переходах $n \to n'$. Это означает, что переходы между низшими энергетическими уровнями приводят к излучению в рентгеновской области спектра.

У мюонных атомов с большим значением Z (т. е. с очень тяжелыми ядрами) можно пренебречь поправкой на приведенную массу и в формулах § 30 учитывать лишь замену массы электрона на массу мюона. Поэтому боровский радиус тяжелых

мюонных атомов уменьшается в 207 Z раз, а ионизационный потенциал возрастает в 207 Z^2 раз по сравнению со значением этих величин у атома водорода. При Z порядка 10^2 радиус боровских орбит имеет порядок 10^{-15} м, а ионизационные потенциалы – порядок нескольких мегаэлектрон-вольт. Размеры тяжелых ядер хорошо изучены, и применение этих оценок к конкретным мюонным атомам показывает, что орбита мюона в этих атомах попадает внутрь ядра. Ясно, что такая ситуация несовместима с допущением о точечности зарядов, в предположении справедливости которого были выведены формулы § 30. Необходимо учесть, что заряд распределен по объему ядра. Это приводит к некоторым объемным эффектам. Они существуют, например, и в водородоподобных ионах, но малы и не имеют существенного значения. В мюонных атомах с тяжелыми ядрами эти эффекты весьма значительны. Более точная теория с учетом объемных эффектов показывает, что все вышеизложенное о тяжелых мюонных атомах качественно сохраняет свое значение. Это означает, что энергетический спектр мюонных атомов очень чувствителен к внутренней структуре ядра и может быть использован для изучения этой структуры.

Мюонные атомы имеют конечное время жизни, определяемое временем жизни μ^--мюона ($\approx$2,2 мкс) Обычно наряду с мюоном в атомной оболочке присутствуют и электроны, но их роль пренебрежимо мала, потому что мюон в среднем находится значительно ближе к ядру, чем электроны. После захвата μ^--мюона на сравнительно дальнюю орбиту (возбужденное состояние) мюонные атомы переходят в основное состояние с испусканием квантов электромагнитного излучения или безызлучательно с выбросом электронов из оболочки атома.

Адронные атомы. Это атомы, заряд ядра которых равен Ze, а электрон замещен отрицательным адроном.

Адронами называются частицы, которые в отличие от лептонов участвуют в сильных взаимодействиях Адроны с полуцелым спином называют барионами, а с целым спином – мезонами

К барионам относят протон и антипротон, нейтрон и антинейтрон, гипероны сигма, кси и др., к мезонам – π-мезоны, K-мезоны и др. Заметим, что мюоны к мезонам не относятся.

В адронных атомах наряду с электромагнитным существенную роль играет сильное взаимодействие Поэтому формулы § 30 для адронных атомов могут рассматриваться лишь как первое приближение и дают грубую оценку радиусов орбит и ионизационных потенциалов. Однако для возбужденных состояний роль сильного взаимодействия существенно уменьшается ввиду короткодействующего характера сильных взаимодействий и формулы § 30 достаточно хорошо описывают адронные атомы. Например, при использовании этих

** Водородоподобными атомами и системами называются структуры, состоящие из двух точечных масс, между которыми действуют электрические силы притяжения К ним относятся водородоподобные ионы и изотопы водорода, позитроний и мюоний, мюонные атомы, адронные атомы
Атом, внешний электрон которого находится в очень сильно возбужденном состоянии, т е имеет очень большое главное квантовое число, называется ридберговским Размеры ридберговских атомов очень велики по атомной шкале

формул получается, что в системе протон–антипротон приведенная масса увеличивается в 918 раз, радиус орбиты уменьшается в 918 раз, а энергия ионизации возрастает в 918 раз по сравнению со значением соответствующих величин у атома водорода. В системе протон–K-мезон приведенная масса в 633 раза больше приведенной массы атома водорода и соответствующим образом изменяются радиус орбиты и ионизационный потенциал.

Ридберговские атомы. Ридберговским называется атом, электрон которого находится в сильно возбужденном состоянии, т. е. имеет очень большое главное квантовое число n. О таком электроне или атоме говорят, что он находится в высоком ридберговском состоянии.

Радиус орбиты электрона, находящегося в состоянии с главным квантовым числом n, равен $a = a_0 n^2$, где $a_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-11}$ м–радиус первой боровской орбиты. Отсюда видно, что, например, при $n = 100$ радиус орбиты $a = 5{,}3 \cdot 10^{-7}$ м является очень большим по атомной шкале (это во много сотен раз больше, чем среднее расстояние между атомами в кристаллической решетке твердого тела). Площадь геометрического поперечного сечения такого атома, пропорциональная n^4, в 10^8 раз больше, чем в основном состоянии с $n = 1$, ионизационный потенциал в $n^2 = 10^4$ раз меньше, т. е. равен $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ эВ. Несмотря на слабую связь, время жизни ридберговских атомов сравнительно велико. Расстояние между соседними возбужденными уровнями мало, поскольку $1/n^2 - 1/(n+1)^2 \approx \approx 2/n^3$. Поэтому исследование энергетических уровней ридберговских атомов требует экспериментальной техники сверхвысокого разрешения.

Понятие ридберговского атома относится не только к водородоподобному атому. Внешний электрон в сильно возбужденном состоянии находится далеко от ядра и окружающего ядро электронного облака остальных электронов, которые в совокупности для него составляют заряженную область. Если электрон в своем движении не проникает существенно в эту область, то можно считать, что он движется в кулоновском поле с эффективным зарядом $Z = 1$, и воспользоваться результатами, полученными для ридберговских состояний атома водорода. Изучение ридберговских состояний атомов имеет большое значение для радиоастрономии, физики плазмы и лазерной физики.

33. Атомы щелочных металлов

Изучаются энергетические уровни и спектры излучения атомов щелочных металлов

Собственные значения энергии щелочных металлов. Атом водорода является простейшим атомом, и его расчет оказывается возможным сравнительно простыми аналитическими методами. Для других атомов задача значительно усложняется и приходится пользоваться приближенными и численными методами. Однако для щелочных металлов многие важные результаты могут быть получены сравнительно просто. Это обусловлено их строением.

Щелочные металлы в периодической системе Менделеева следуют за благородными газами: литий следует за гелием, натрий–на неоном, калий–за аргоном и т. д.–и имеют на один электрон больше, чем соответствующие благородные газы. Атомы благородных газов характеризуются

очень большой устойчивостью. Чтобы их ионизировать, требуется достаточно большая энергия. Щелочные металлы одновалентны и их сравнительно легко ионизировать. Поэтому структура электронной оболочки щелочного металла весьма характерна. Если атом щелочного металла имеет всего Z электронов, то можно утверждать, что $Z-1$ электронов атома образуют структуру атома благородного атома, а последний электрон связан с этими электронами и ядром весьма слабо. Таким образом,
первые $Z-1$ электронов и ядро образуют остов с зарядом $+e$, в эффективном поле которого движется электрон, называемый валентным

Таким образом, щелочные атомы являются водородоподобными атомами, однако не полностью. Дело в том, что внешний электрон несколько деформирует оболочку первых $Z-1$ электронов и несколько искажает их поле. Поэтому потенциальную энергию валентного электрона можно представить в виде

$$E_{\text{п}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r}+\frac{C_1}{r^2}+\frac{C_2}{r^3}+\ldots\right), \quad (33.1)$$

где $-C_1\, e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$, $-C_2 e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^3)$ – поправки, учитывающие отличие поля атомов щелочных металлов от поля атома водорода. В вычислениях мы ограничимся учетом лишь первой поправки $-C_1\, e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$. Тогда все вычисления § 30 остаются без изменения, надо лишь в выражении для потенциальной энергии учесть ее значение по (33.1). Вместо уравнения (30 1) получаем

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+ \right.$$
$$\left. + C_1\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \quad (33\,2)$$

Переписав это уравнение следующим образом:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}E+\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}- \right.$$
$$\left. -\frac{1}{r^2}[l(l+1)-C_1\, 2me^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2)]\right\}\Psi=0, \quad (33.3)$$

– видим, что оно полностью совпадает с уравнением (30.1), если положить

$$l(l+1)-C_1\, 2me^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2)=l'(l'+1), \quad (33.4)$$

причем во все последующие вычисления § 30 вместо величины l войдет величина l', определяемая формулой (33.4). Решение квадратного уравнения (33.4):

$$l' = -{}^1/_2 \pm [{}^1/_4 + l^2 + l - $$
$$- C_1\, me^2(2\pi\varepsilon_0\hbar^2)]^{1/2} \quad (33.5)$$

Отрицательные значения l' должны быть отброшены, поскольку они приводят к бесконечности волновой функции в нуле. Окончательно выражение (33.5) для l' может быть представлено в виде

$$l' = -{}^1/_2 + {}^1/_2[(2l+1)^2 - $$
$$- C_1\cdot 2\, me^2(\pi\varepsilon_0\hbar^2)]^{1/2} =$$
$$= -{}^1/_2 + {}^1/_2(2l+1)\times$$
$$\times\{1-C_1\, 2me^2/[(2l+1)^2\,\pi\varepsilon_0\hbar^2]\}^{1/2} \quad (33.6)$$

Если $C_1=0$, то $l'=l$. Член, содержащий C_1, учитывает поправку на искажение поля. Если оно мало, этот член также мал, поэтому

$$\{1-C_1\cdot 2\, me^2/[(2l+1)^2\,\pi\varepsilon_0\hbar^2]\}^{1/2} =$$
$$= 1-C_1\, me^2/[(2l+1)^2\,\pi\varepsilon_0\hbar^2]. \quad (33.7)$$

Тогда

$$l' = l - C_1\frac{me^2}{(l+{}^1/_2)\,4\pi\varepsilon_0\hbar^2}. \quad (33\,8)$$

Из формулы (33.1) видно, что C_1 имеет размерность длины. Чтобы

второй член был малым по сравнению с первым, надо, чтобы $(C_1/r_0) \ll$ $\ll 1$, где r_0 – расстояние от ядра до ближайшего электрона. Учитывая, что в формуле (33.8) $me^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2) = 1/a_0$, где a_0 – радиус первой боровской орбиты, мы убеждаемся, что поправочный член в (33.8) действительно мал. Главное квантовое число (30.24б) заменяется числом

$$n' = l' + k + 1 = l + k + 1 - C_1 me^2[(l + {}^1/_2)4\pi\varepsilon_0\hbar^2]^{-1} = n + \sigma(l), \quad (33.9а)$$

где

$$\sigma(l) = -C_1 me^2/[(l + {}^1/_2)\cdot 4\pi\varepsilon_0\hbar^2], \quad (33.9б)$$

а формула (30.24а) для уровней энергии заменяется формулой

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{(l' + k + 1)^2} = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{[n + \sigma(l)]^2}, \quad (33.10)$$

в которой для E введено два индекса, поскольку теперь энергия зависит не только от главного квантового числа n, но и от орбитального квантового числа l.

Зависимость энергии от орбитального квантового числа составляет принципиальное отличие уровней энергии атомов щелочных металлов от уровней энергии атома водорода

Схему уровней энергии атомов щелочных металлов нельзя представить в функции лишь одного главного квантового числа: уровни энергии, соответствующие одному и тому же главному квантовому числу, но с различными орбитальными числами, не совпадают друг с другом. В качестве примера на рис. 65 приведена схема уровней атома лития. Наинизшим уровнем энергии является $2s$-состояние ($n = 2, l = 0$), поскольку состояние с $n = 1$ уже занято двумя электронами, образующими остов водородоподобного атома. Ближайшим по энергии состоянием является состояние с $n = 2$ и $l = 1$, т. е. $2p$-состояние. Показанное на рис. 65 взаимное расположение уровней качественно легко может быть получено из формул (33.9) и (33.10).

Схема уровней других щелочных металлов имеет аналогичную структуру. В качестве примера на рис. 66 дан вид спектра испускания атома натрия.

Правила отбора. Излучение происходит в результате перехода оптического электрона с одного энергетического уровня на другой. Однако не все переходы возможны. Возможными являются лишь переходы, разрешенные правилами отбора, которые совпадают с правилами отбора для одноэлектронного атома [см. (28.26) и (30.42)]:

$$\Delta n - \text{любое число}, \quad \Delta l = \pm 1, \quad (33.11)$$

т. е.

главное квантовое число может изменяться на любое значение, а орбитальное квантовое число – лишь на единицу.

Это означает, что возможны переходы лишь между соседними по l уровнями, т. е. между s- и p-состояниями, между p- и d-состояниями, между d- и f-состояниями и т. д. (см. рис. 65).

Резонансная линия. Наибольшее

** **Принципиальным отличием энергетического спектра щелочных металлов от энергетического спектра атома водорода является зависимость энергии от орбитального квантового числа**

* Сформулируйте правила отбора для переходов оптического электрона в щелочных металлах

Какими переходами обусловлено излучение резонансной линии, главной серии, первой побочной (диффузной) серии, второй побочной (резкой) серии?

число атомов в соответствии с распределением Больцмана находится в наинизшем энергетическом состоянии. У атома лития оптический электрон при этом занимает $2s$-состояние (см. рис. 65). Его ближайшее возбужденное состояние есть $2p$-состояние, в котором по распределению Больцмана находится большинство возбужденных атомов. Поэтому следует ожидать, что линия излучения при переходах из $2p$-состояния в $2s$-состояние является наиболее интенсивной. Кроме того, интенсивность линии излучения зависит от вероятности соответствующего перехода. Обычно линия излучения при переходе между первым возбужденным состоянием атома и основным является самой интенсивной. Поэтому она называется резонансной линией. Частота этой линии лития обозначается так:

$$\omega = 2s - 2p, \qquad (33.12)$$

т. е. частота ω излучается в результате перехода электрона из состояния $2p$ в состояние $2s$.

Главная серия. Поскольку при переходах главное квантовое число n может изменяться на любое значение, допустимы переходы в состояние $2s$ из любых p-состояний. Получающаяся в результате этих переходов серия линий называется *главной*. Ее частоты условно обозначены в виде

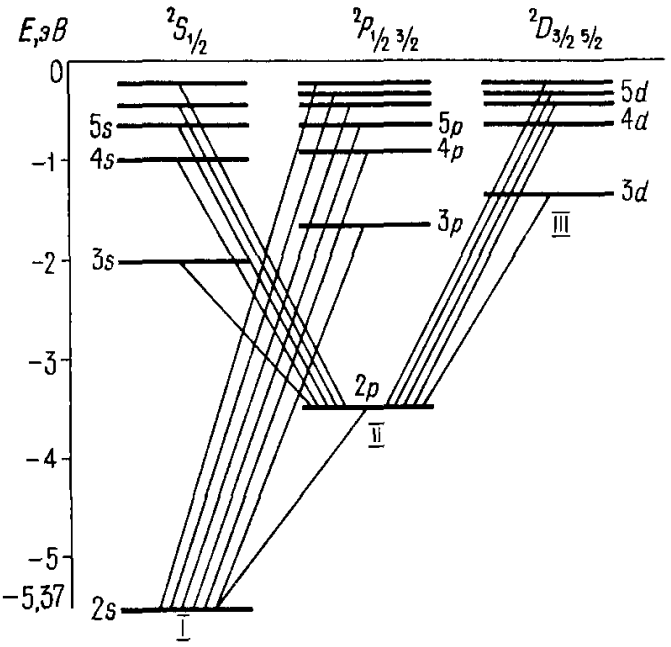
$$\omega = 2s - mp \ (m = 2, 3, 4,\ldots), \qquad (33.13)$$

т. е. частота ω излучается в результате переходов электрона из состояний mp ($m = 2, 3, 4,\ldots$) в состояние $2s$.

В спектре атома лития имеются кроме главной и другие серии. Важнейшие из них следующие.

Первая побочная (или диффузная) серия. Частоты этой серии

$$\omega = 2p - md \quad (m = 3, 4, 5,\ldots). \qquad (33\,14)$$



65

Схема уровней атома лития
I главная серия, *II* – резкая серия, *III* – диффузная серия

66

Спектр испускания атома натрия

Серия называется *диффузной* потому, что ее линии несколько размыты, не очень резки. Причина такой диффузности линий объяснена ниже.

Вторая побочная (или резкая) серия. Частоты этой серии

$$\omega = 2p - ms \quad (m = 3, 4, 5,\ldots). \qquad (33.15)$$

Причина того, почему линии этой серии в отличие от линий диффузной

серии являются резкими, очевидна из дальнейшего.

Следующая серия, получающаяся в результате переходов электрона из f-состояний в $3d$-состояние, лежит в инфракрасной части спектра. Нетрудно построить также и другие серии, однако, чтобы не загромождать изложения, мы ограничились наиболее существенными сериями.

Спектры других щелочных металлов. Мы рассмотрели более подробно лишь спектр лития. Спектр остальных щелочных металлов имеет аналогичную структуру. Необходимо лишь принять во внимание, какое состояние является основным. Например, у натрия основное состояние есть $3s$-состояние. Поэтому резонансной линией у натрия является линия $\omega = 3s - 3p$. Формула частот главной серии

$$\omega = 3s - mp \quad (m = 3, 4, 5,...). \tag{33.16}$$

Аналогично формулам (33.14) и (33.15) могут быть записаны формулы для диффузной и резкой серий спектра излучения атома натрия.

34. Дублетная структура спектров щелочных металлов и спин электрона

Обсуждается природа спин-орбитального взаимодействия и вычисляется значение обусловленного им расщепления спектральных линий у щелочных металлов

Экспериментальные факты. При анализе спектров щелочных металлов с помощью спектроскопических приборов высокой разрешающей силы обнаруживается, что каждая из линий излучения в действительности расщеплена на две линии, т. е. является дублетом.

Расщепление имеет следующие ярко выраженные закономерности:

а) у линий главной серии расщепление не является постоянным, а меняется от линии к линии;

б) у линий диффузной серии расщепление одинаково у всех линий;

в) у линий резкой серии расщепление также одинаково.

Наличие расщепления у линий показывает, что энергия уровней зависит не только от главного квантового n и орбитального l чисел, но и от некоторой дополнительной величины, которая несколько изменяет энергию уровней. Ясно, что это изменение энергии уровней имеет порядок энергии расщепления линий, которая очень мала. Поэтому этот дополнительный фактор дает небольшую поправку к энергии, определяемой формулой (33.10). Можно сказать, что электрон имеет некоторую дополнительную степень свободы, которая сказывается при излучении. Если обозначить квантовое число, соответствующее этой дополнительной степени свободы, m_s, то энергия уровней электрона зависит от трех квантовых чисел

$$E = E_{n, l, m_s}, \tag{34.1}$$

а не от двух, как предполагалось в (33.10).

Спин электрона. Таким образом, в физике впервые пришли к необходимости приписать электрону внутреннюю степень свободы. В дальнейшем был открыт ряд других явлений, для объяснения которых оказалось необходимым предположить наличие у электрона внутренней степени свободы. Пришлось допустить, что электрон обладает собственным механическим моментом импульса, называемым спином электрона. Кроме спина электрон также обладает магнитным моментом.

Для количественного согласия

теории с экспериментом механический момент импульса электрона – спин – по модулю должен быть равен

$$|L_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad (s = 1/2), \qquad (34.2)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка. Поскольку спин есть момент импульса, формула (34.2) записана в полной аналогии с (28.20а) для орбитального момента импульса частицы. Проекции момента импульса на некоторое направление даются формулой (28.20б). Из (34.2) с учетом (28.20б) следует, что проекция спина на избранное направление может иметь лишь два значения:

$$L_{sz} = m_s \hbar \quad (m_s = 1/2,\ m_s = -1/2). \qquad (34.3)$$

Спин является квантовой величиной, не имеющей классического аналога. Однако некоторую связь спина с классическими образами можно проследить. Представим электрон окружностью радиуса r, по которой равномерно распределена масса с линейной плотностью $m_e/(2\pi r)$. Направим ось вращения электрона перпендикулярно плоскости окружности через ее центр и обозначим v линейную скорость точек окружности при вращении. Момент импульса электрона с учетом релятивистского изменения массы равен $m_e r v/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Скорость v с учетом (34.3) определяется из уравнения

$$m_e r v/\sqrt{1 - v^2/c^2} = \hbar/2. \qquad (34\,4)$$

Она равна

$$v = c/\sqrt{1 + c^2/\alpha^2}, \quad \alpha = \hbar/(2 m_e r). \qquad (34.5)$$

При $r \to 0$ электрон стягивается в точку, $v \to c$, а проекция момента импульса на ось вращения сохраняет свое значение $\hbar/2$. Таким образом, в рамках классических образов можно представить существование точечного объекта, который обладает собственным моментом импульса, т. е. спином. Однако описать классическими образами поведение спина не удается.

Собственный магнитный момент электрона. Для объяснения экспериментальных фактов наряду со спином допускается наличие у электрона магнитного момента, который связан со спином соотношением

$$\boldsymbol{\mu}_s = (q/m)\, \mathbf{L}_s, \quad q = -e. \qquad (34.6)$$

Отсюда с учетом (34.3) следует, что
относительно некоторого произвольного направления магнитный момент электрона может ориентироваться лишь двумя способами, когда его проекции на это направление равны

$$\mu_{sz} = \pm\, e\hbar/(2m). \qquad (34.7)$$

Наличие магнитного момента у электрона позволяет объяснить дублетный характер спектров щелочных металлов, так как он дает дополнительное взаимодействие, которое называется *спин-орбитальным*. Оно обусловлено энергией взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем, равной

$$E_{\text{п}} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}. \qquad (34\,8)$$

Сущность спин-орбитального взаимодействия. Пусть вокруг ядра движется один электрон. Так как электрон движется в кулоновском поле ядра и никакого магнитного поля нет, то на первый взгляд не видно, из-за чего может появиться дополнительная энергия взаимодействия. Ясно, что нельзя представить себе, что магнитный момент электрона взаимодействует с магнитным полем, создаваемым самим электроном при его движении, хотя бы потому, что в точке нахождения электрона это поле не определено. Наличие спин-орбитального взаимодействия можно доказать двумя способами. Во-первых, движу-

щийся магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ обладает электрическим дипольным моментом

$$\mathbf{p}_e = \mathbf{v} \times \boldsymbol{\mu}/c^2. \qquad (34\,9)$$

Энергия взаимодействия этого дипольного момента с кулоновским полем ядра

$$E_{\text{п}} = -\mathbf{p}_e \vec{\mathscr{E}}. \qquad (34\,10)$$

где $\vec{\mathscr{E}}$ - напряженность кулоновского поля ядра в точке нахождения электрона. Подставляя (34.9) в (34.10), получаем, что энергия взаимодействия магнитного момента электрона с кулоновским полем ядра

$$E_{\text{п}} = -(\mathbf{v} \times \boldsymbol{\mu}) \cdot \vec{\mathscr{E}}/c^2 \qquad (34\,11)$$

Другой способ доказать наличие спин-орбитального взаимодействия состоит в следующем Перейдем в систему координат, связанную с электроном, движущимся вокруг ядра. В этой системе электрон покоится в начале координат, а ядро движется вокруг электрона. При своем движении положительно заряженное ядро создает в точке нахождения электрона магнитное поле $\mathbf{B}_{\text{эф}}$, которое приводит к появлению энергии взаимодействия [см. (34.8)]. Поскольку магнитный момент может ориентироваться лишь двумя способами относительно направления $\mathbf{B}_{\text{эф}}$, энергия взаимодействия может принимать лишь два значения:

$$E_{\text{п}} = \boldsymbol{\mu}_s \mathbf{B}_{\text{эф}} = \pm e\hbar B_{\text{эф}}/(2m) \qquad (34\,12)$$

[см. (34.7)]. Энергия спин-орбитального взаимодействия прибавляется или вычитается от энергии соответствующего уровня электрона (33.10). В результате этого каждый уровень расщепляется на два подуровня. Расщепление уровней энергии на подуровни, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, называется гонкой структурой уровней. Однако не каждый уровень имеет тонкую структуру, т.е не каждый уровень расщеплен: s-уровни синглетны, никогда не расщепляются, что связано с особенностями движения электронов в s-состоянии. В s-состоянии электронное облако распределено сферически-симметрично вокруг ядра и движение является радиальным, поскольку орбитальный момент равен нулю. Следовательно, в s-состояниях спин-орбитальное взаимодействие отсутствует и соответствующие энергетические уровни являются синглетными.

Тонкая структура энергетических уровней полностью объясняет особенности спектра излучения щелочных металлов. Рассмотрим для примера спектр лития. С учетом тонкой структуры все уровни энергии атома лития (см. рис. 65) дублетны, за исключением s-уровней, которые синглетны. Рассмотрим переходы между ними.

Энергия спин-орбитального взаимодействия очень мала. Это обстоятельство наводит на предположение, что при оптических переходах ориентировка спина не меняется. Более строгое теоретическое рассмотрение этого вопроса показывает, что это действительно так, т.е. правило отбора для квантового числа m_s при

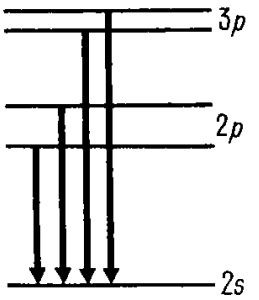
** **При анализе спектров щелочных металлов с помощью спектроскопических приборов высокой разрешающей способности обнаруживается дубпетный характер линий изпучения Это показывает, что энергия уровней атома зависит не только от главного квантового числа n и орбитапьного числа l, но и от некоторой дополнительной величины Этой величиной является спин и связанный с ним собственный магнитный момент электрона.**

* В чем состоит сущность спин-орбитального взаимодействия?
Как образуется дублетный характер линий излучения при учете спин-орбитального взаимодействия? Проследите это расщепление для главной, резкой и диффузной серий

оптических переходах может быть записано следующим образом:

$$\Delta m_s = 0 \qquad (34.13)$$

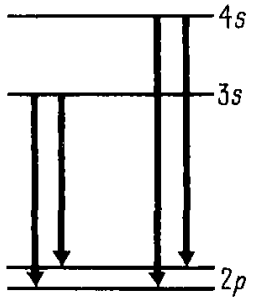
Объяснение закономерностей расщепления линий. Исследуем прежде всего главную серию (рис. 67). Очевидно, что переходы с близко расположенных друг к другу уровней p на один и тот же уровень s дают две близко расположенные линии излучения, т. е. дублет. Расщепление различных уровней p различно; следовательно, расщепление различных дублетов главной серии щелочных металлов также различно, что и наблюдается в эксперименте



67

Схема переходов с уровней p на уровень $2s$ с учетом тонкой структуры

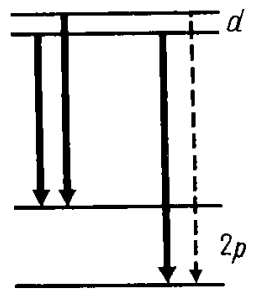
Рассмотрим резкую серию, которая получается в результате переходов с s-уровней на $2p$-уровень (рис. 68) В этом случае расщепление у линий серии одно и то же, поскольку у всех линий оно обусловливается расщеплением одного и того же уровня $2p$. Линии в дублете резки, потому что это действительно две линии, т. е. дублет.



68

Схема переходов с s-уровней на $2p$-уровень

Диффузная серия получается в результате переходов с d-уровней на $2p$-уровень (рис. 69). Расщепление уровней d много меньше, чем расщепление уровня $2p$. Фактически при переходах с уровней d на уровень $2p$ излучаются три линии, поскольку изображенный штриховой линией переход запрещен правилами отбора. Однако две линии, получающиеся при переходе с двух расщепленных уровней d на один и тот же уровень p, расположены весьма близко друг к другу и практически сливаются. Благодаря этому они воспринимаются как одна размытая линия. Расщепление же между парой линий и одиночной линией значительно. Поэтому в целом все эти три линии воспринимаются как дублет из размытых линий, а вся серия названа диффузной. Расщепление дублета у всех линий серии одно и то же, поскольку оно определяется расщеплением одного и того же уровня $2p$.



69

Схема переходов с d-уровней на $2p$-уровень

Таким образом, дублетный характер линий спектра излучения щелоч-

ных металлов и водорода объясняется наличием у электрона магнитного момента, или, что то же самое, спин-орбитальным взаимодействием. Однако это не единственный фактор, определяющий расщепление. Вторым фактором являются релятивистские эффекты, которые учтены в § 72.

Задачи

7.1. Найти энергетические уровни для частицы с массой m, движущейся в сферической потенциальной яме, когда $E_{\text{п}}(r) = 0$ при $r < a$ и $E_{\text{п}}(r) = \infty$ при $r >$ a.

7.2. Квант с энергией $\hbar\omega = 20$ эВ выбивает электрон из атома водорода, находящегося в основном состоянии С какой скоростью будет двигаться электрон?

7.3. Вычислить скорость, которую приобретает атом водорода в результате излучения кванта света при переходе электрона со второго уровня на первый На сколько благодаря этому уменьшится длина волны кванта?

7.4. Рассчитать для атома позитрония границу серии Бальмера, энергию ионизации и длину волны резонансной линии излучения

7.5. Найти разницу $\Delta\lambda$ между длинами волн серии Бальмера у дейтерия, образующуюся в результате перехода электрона с уровня $n = 3$ на уровень $n = 2$.

7.6. Область, где кинетическая энергия частицы по закону сохранения энергии становится отрицательной, является в классической механике запрещенной. В квантовой механике абсолютного запрета на пребывание частицы в этой области нет Найти для атома водорода в основном состоянии область, в которой электрон не может находиться по законам движения классической механики, и вычислить вероятность того, что он находится в этой области по законам движения квантовой механики

7.7. Чему равны потенциалы ионизации ионов He^+ и Li^{++}?

7.8. Электрон находится в атоме водорода в состоянии 2 s Какова вероятность того, что он находится в области, запрещенной классическими законами движения?

7.9. Найти наиболее вероятное расстояние электрона от ядра в состоянии 2 s

Ответы

7.1. $\pi^2\hbar^2n^2/(2ma^2)$ **7.2.** 1,5 10^6 м/с **7.3.** 3,25 м/с, 6,6 10^{-7} нм **7.4.** 1,845 нм, 6,8 эВ, 243 нм **7.5.** 0,18 нм. **7.6.** $r \geqslant 2a_0$. 0,238 **7.7.** 54 В; 122 В **7.8.** 0,188 **7.9.** 5,236 a_0

35
Орбитальный момент электрона

36
Оператор спина электрона

37
Магнитный и механический моменты атома

38
Квантово-механическое описание спина в магнитном поле

39
Магнитомеханические эффекты

40
Экспериментальные методы измерения магнитных моментов

8

МАГНИТНЫЙ И МЕХАНИЧЕСКИЙ МОМЕНТЫ АТОМА

Магнитный и механический моменты атома обусловлены магнитным и механическим моментами орбитального движения электронов и собственными магнитными моментами и спинами электронов Полные магнитный и механический моменты атома слагаются из составляющих их моментов по различным схемам, определяемым особенностями спин-орбитального взаимодействия. Важным фактором при сложении моментов является различное гиромагнитное отношение для орбитального движения электрона и его спина Связь между механическим и магнитным моментами в числе прочего обусловливает магнитомеханические эффекты.

35. Орбитальный момент электрона

Дается характеристика орбитального магнитного и механического момента электрона в рамках квантово-механических представлений

Источники атомного магнетизма. Магнетизм атома обусловлен тремя причинами:

а) орбитальным движением электронов;

б) магнитным моментом электрона;

в) магнитным моментом атомного ядра.

Магнитное поле, обусловленное магнитным моментом ядра, обычно много меньше магнитного поля, порождаемого орбитальным движением электронов и спином электронов, и поэтому здесь не принимается во внимание.

Орбитальный момент электрона по квантовой теории. В § 15 был рассмотрен орбитальный момент электрона по классической теории Было показано, что между орбитальным магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_l$ электрона и его моментом импульса $\mathbf{L}_e$ существует соотношение (15.7). Рассмотрим этот вопрос по квантовой теории.

Если состояние электрона описывается функцией Ψ, то [см. плотность тока (16.20а)]

$$j = [iq\hbar/(2m_e)](\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi), (q = -e). \tag{35.1}$$

В сферической системе координат составляющими оператора ∇ являются $\partial/\partial r$, $(1/r)\,\partial/\partial\theta$ и $(\sin\theta/r)\,\partial/\partial\varphi$, поэтому

$$j_r = \frac{iq\hbar}{2m_e}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial r} - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right),$$

$$j_\theta = \frac{iq\hbar}{2m_e r}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial\theta} - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right), \tag{35.2}$$

$$j_\varphi = \frac{iq\hbar}{2m_e r\sin\theta}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial\varphi} - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}\right).$$

Поскольку функции $R(r)$ и $P_l^m(\cos\theta)$ в выражении (30.39а) являются действительными функциями, из (35.2) следует, что

$$j_r = j_\theta = 0, \tag{35 3}$$

а отличной от нуля является лишь составляющая тока в направлении координатной линии φ, т. е. в широтном направлении:

$$j_\varphi = \frac{q\hbar}{m_e r\sin\theta} m\left|\Psi_{nlm}\right|^2, \tag{35 4}$$

где m_e – масса электрона, m – магнитное квантовое число.

Вычислим магнитный момент атома, обусловливаемый током (35.4) Через площадку $d\sigma$, направленную перпендикулярно координатной линии φ, протекает ток

$$dI = j_\varphi\, d\sigma, \tag{35 5}$$

который создает магнитный момент

$$d\mu_{lz} = S\, dI, \tag{35 6}$$

где $S = \pi r^2\sin^2\theta$ – площадь, обтекаемая элементом тока dI. Таким образом,

$$d\mu_{lz} = \frac{\pi r^2\sin^2\theta\, q\hbar}{m_e r\sin\theta} m\left|\Psi_{nlm}\right|^2 d\sigma \tag{35 7}$$

и, следовательно,

$$\mu_{lz} = \frac{q\hbar}{2m_e} m\int 2\pi r\sin\theta\, d\sigma\left|\Psi_{nlm}\right|^2 \tag{35.8}$$

Вдоль трубки тока $|\Psi_{nlm}|^2$ постоянно, а $2\pi r\sin\theta\, d\sigma = dV$ есть объем этой трубки тока. По условию нормировки,

$$\int 2\pi r\sin\theta\, d\sigma\,|\Psi_{nlm}|^2 = \int dV|\Psi_{nlm}|^2 = 1 \tag{35 9}$$

и, следовательно,

$$\mu_{lz} = \frac{q\hbar}{2m_e} m \tag{35 10}$$

Учитывая, что, по квантовой теории,

$$L_{lz} = \hbar m, \qquad (35.11)$$

можно (35.10) записать в виде

$$\mu_{lz} = \frac{q}{2m_e} L_{lz}, \qquad (35.12)$$

совпадающем с (15.5) классической теории.

Поскольку в качестве оси Z можно взять любое направление, соотношение справедливо для проекций на любое направление. Таким образом, можно заключить, что соотношение (15.7) между орбитальными механическими и магнитными моментами остается справедливым также и в квантовой теории.

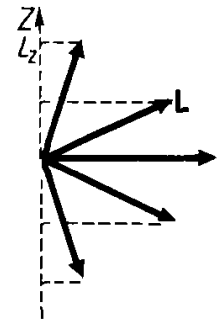
Модуль и ориентировка орбитального магнитного момента. Соотношение (15.7) с учетом (28.20а) и (28.20б) показывает, что модуль магнитного момента, обусловленного орбитальным движением электрона,

$$\mu_l = [e\hbar/(2m_e)]\sqrt{l(l+1)} = \mu_B\sqrt{l(l+1)}, \qquad (35.13)$$

где $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ – магнетон Бора.

Проекции магнитного момента на некоторое направление в соответствии с формулой (28.20б) равны

$$\mu_{lz} = \mu_B m (m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l), \qquad (35.14)$$



70

Схема возможных ориентировок магнитного момента

т. е. всего возможны $2l+1$ способа ориентации магнитного момента относительно избранного направления.

Очевидно, что углы, которые образуют вектор $\mathbf{L}_l$ с некоторым избранным направлением, например с осью Z, могут быть найдены по формуле

$$\cos(\mathbf{i}_z, \mathbf{L}_l) = L_{lz}/|\mathbf{L}_l|, \qquad (35.15)$$

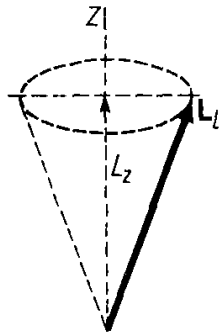
где $\mathbf{i}_z$ – единичный вектор в направлении оси Z, $(\mathbf{i}_z, \mathbf{L}_l)$ – угол между $\mathbf{L}_l$ и осью Z. Учитывая (28.20а) и (28.20б), перепишем (35.15):

$$\cos(\mathbf{i}_z, \mathbf{L}_l) = m/\sqrt{l(l+1)}. \qquad (35.16)$$

Поскольку максимальное абсолютное значение $m = l$, из формулы (35.16) следует, что угол $(\mathbf{i}_z, \mathbf{L}_l)$ не может быть равен 0 или π, т. е. нельзя себе представить, что вектор $\mathbf{L}_l$ ориентируется строго вдоль некоторого направления. Это и понятно, потому что если бы это было так, то, зная модуль вектора $\mathbf{L}_l$ и его ориентировку, можно было бы одновременно определить его три проекции на оси координат. Но это запрещается правилами коммутации для операторов $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$. Схематически различные возможные ориентировки магнитного момента изображены на рис. 70. Эта дискретность в ориентировке магнит-

** Соотношение между магнитным и механическим орбитальными моментами в квантовой и классической теории одинаково Собственный магнитный момент и спин электрона не имеют классических аналогов.
Гиромагнитное отношение для орбитального движения равно 1, а для спина равно 2

* Какие значения может принимать проекция орбитального магнитного момента на заданное направление?
Чему равен модуль орбитального магнитного момента?
Какой смысл имеет угол между направлением магнитного момента и заданным направлением?



71

Прецессия момента импульса

ного момента называется обычно пространственным квантованием. Оно было подтверждено в опытах, которые изложены в § 15.

То обстоятельство, что невозможно одновременно измерить все три проекции вектора $\mathbf{L}_l$, а можно лишь измерить модуль вектора $|\mathbf{L}_l|$ и одну из его проекций, может быть наглядно интерпретировано следующим образом Представим себе, что вектор $\mathbf{L}_l$ прецессирует вокруг избранного направления (рис 71). В этом случае вполне определенное значение имеет лишь проекция вектора $\mathbf{L}_l$ на направление, вокруг которого он прецессирует. Две другие проекции вектора $\mathbf{L}_l$ на направления, лежащие в плоскости, перпендикулярной оси прецессии, остаются полностью неопределенными.

Напомним еще раз, что наиболее разительным отличием квантового представления об орбитальном моменте от классического является то, что в s-состоянии орбитальный момент равен нулю. Дать какую-то классическую интерпретацию этого явления с точки зрения классических представлений невозможно

Заметим, что, как следует из (35.13), орбитальный магнитный момент электрона в s-состоянии также равен нулю.

Гиромагнитное отношение. Отношение модуля магнитного момента к модулю механического момента в единицах $e/(2m_e)$ называется гиромагнитным отношением. Иначе говоря, если отношение этих величин представить в виде

$$\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m_e} g \qquad (35.17)$$

то безразмерное число g называется гиромагнитным отношением. Гиромагнитное отношение характеризует соотношение между магнитным и механическим моментами системы.

Из формулы (15.7) следует, что

$$\frac{\mu_l}{L_l} = \frac{e}{2m_e}. \qquad (35.18)$$

Сравнение (35.18) с (35.17) показывает, что для орбитального магнитного и механического моментов электрона гиромагнитное отношение q_l равно единице, т. е.

$$g_l = 1 \qquad (35.19)$$

Гиромагнитное отношение для спина электрона может быть найдено из формулы (34.7). Эта формула может быть записана в виде

$$\mu_s/L_s = 2e/(2m_e). \qquad (35.20)$$

Следовательно, гиромагнитное отношение для спина равно 2:

$$g_s = 2. \qquad (35.21)$$

Отличие гиромагнитного отношения для спина от гиромагнитного отношения для орбитального движения имеет существенное значение при рассмотрении полного механического и магнитного моментов атома.

36. Оператор спина электрона

Дается представление оператора спина в базисе собственных векторов оператора одной из его декартовых проекций

Спин. Из экспериментальных данных по дублетной структуре спектров щелочных металлов (см. § 33) следует, что электрон обладает собственным моментом импульса, получившим название спина. Объяснить возникновение спина какой-то классической моделью оказалось невозможным. Спин является первоначальным свойством электрона, и задача заключается не в том, чтобы объяснить, а в том, чтобы описать его.

Поскольку спин является моментом импульса в классическом описании, он является вектором **s**, проекции которого на оси декартовой системы координат обозначаются, как обычно, s_x, s_y, s_z. Векторный характер спина предопределяет его свойства при классическом описании явлений. В частности, его можно складывать с другими моментами импульса по правилу параллелограмма и с орбитальными моментами импульса. Однако его принципиальное отличие от орбитального момента импульса обусловливается тем, что орбитальный момент импульса как динамическая переменная выражается через другие динамические переменные – декартовы координаты и импульсы, в то время как динамическая переменная, названная спином, через другие известные динамические переменные не выражается.

Оператор орбитального момента импульса легко получается по общим правилам перехода от классического описания к квантовому посредством замены классических величин на соответствующие операторы, как это сделано в § 18. Значение оператора позволяет найти его собственные функции и собственные значения, коммутационные соотношения различного рода и описать все квантовые свойства орбитального момента импульса.

Оператор спина таким путем получить нельзя, потому что он в классической картине не может быть выражен через динамические переменные – декартовы координаты и импульсы. Здесь полезно напомнить, что речь идет именно о выражении в декартовых координатах. Переход к другим координатам можно произвести лишь после записи оператора динамической переменной по этому правилу в декартовых координатах (см. § 23). Поскольку спин не может быть представлен как функция координат и импульсов, оператор спина не может быть построен аналогично оператору орбитального момента импульса. Однако ясно, что как оператор момента импульса он должен удовлетворять коммутационным соотношениям (28.17) и (28.18). Для объяснения экспериментальных результатов необходимо считать собственные значения любой декартовой проекции оператора спина равным $\hbar/2$ и $-\hbar/2$ [см. (33.3)]. Этих данных достаточно, чтобы решать квантовомеханические задачи со спином, не имея в явном виде выражения для оператора спина и волновых функций. Однако для многих расчетов предпочтительнее иметь явный вид оператора спина.

Оператор спина. На любое направление, в качестве которого можно выбрать положительное направление оси Z, проекция спина может быть равной либо $\hbar/2$, либо $-\hbar/2$. Обозначим $\hat{s}_z$ оператор, относящийся к проекции спина на ось Z. Собственный вектор этого оператора, при-

надлежащий собственному значению $\hbar/2$, обозначим $|Z, +\rangle$, а собственному значению $(-\hbar/2)$ – $|Z, -\rangle$. В обозначении вектора спина (см. гл. 5) знак плюс показывает, что проекция спина ориентирована в направлении положительных значений оси Z, а знак минус – в противоположном. Ясно, что уравнения на собственные значения оператора $\hat{s}_z$ имеют вид

$$\hat{s}_z|Z, +\rangle = (\hbar/2)|Z, +\rangle, \tag{36.1а}$$

$$\hat{s}_z|Z, -\rangle = (-\hbar/2)|Z, -\rangle. \tag{36.1б}$$

Перейдем к базисному представлению вектора спина, выбрав в качестве базисных векторов $|Z, +\rangle$ и $|Z, -\rangle$, которые ортонормированы. В этом представлении проекции вектора $|Z, +\rangle$ даются числами (1, 0), а вектора $|Z, -\rangle$ – числами (0, 1), которые принято писать в виде столбцов:

$$|Z, +\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad |Z, -\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \tag{36 2}$$

Операторы в базисном представлении выражают матрицами, элементами которых являются матричные элементы оператора. В своем собственном представлении оператор диагонален. Учитывая, что сопряженные вектора $|Z, +\rangle^+$ и $|Z, -\rangle^+$ [см. (21.46)] выражаются в виде строк из комплексно-сопряженных величин (36.2), запишем

$$|Z, +\rangle^+ = \langle Z, +| = (1, 0), \quad |Z, -\rangle^+ = \langle Z, -| = (0, 1). \tag{36.3}$$

Умножая (36.1) слева скалярно на (36.3), получаем следующие выражения матричных элементов оператора $\hat{s}_z$ в его собственном представлении:

$$\langle Z, +|\hat{s}_z|Z, +\rangle = \hbar/2, \quad \langle Z, +|\hat{s}_z|Z, -) = 0,$$
$$\langle Z, -|\hat{s}_z|Z, +\rangle = 0, \quad \langle Z, -|\hat{s}_z|Z, -\rangle = -\hbar/2. \tag{36.4}$$

Таким образом, матрица оператора $\hat{s}_z$ в его собственном представлении имеет вид

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}. \tag{36.5}$$

Для получения в том же представлении выражения для операторов $\hat{s}_y$ и $\hat{s}_x$ необходимо воспользоваться коммутационными соотношениями (28.17) и (28.18), которые дают уравнения для определения элементов матриц $\hat{s}_y$ и $\hat{s}_x$. Не приводя математических выкладок, запишем их в виде

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}, \tag{36.6}$$

$$\hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}. \tag{36.7}$$

Матрицы (36.5)–(36.7) эрмитовы и удовлетворяют требованиям квантовой механики. Векторный оператор

$$\hat{s} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \tag{36 8}$$

является оператором спина. С учетом (36.5)–(36.7) получаем

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = (3\hbar^2/4)\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}. \tag{36.9}$$

Из (36.9) следует, что собственное значение оператора квадрата спина равно $3\hbar^2/4 = \hbar^2 s(s+1)$, где $s = {}^1/_2$, что совпадает с (33.2) после

** **Спин не имеет классического аналога и в классической картине не может быть выражен через динамические переменные декартовы координаты и импульсы Поэтому оператор спина не может быть построен аналогично оператору орбитального момента импульса, но, будучи оператором момента импульса, он должен удовлетворять тем же коммутационным соотношениям.**
Операторы проекций спина в его собственном представлении даются матрицами (36.5)–(36 7).

извлечения квадратного корня. Это выражение находится в полной аналогии с формулой (28.20а) для собственных значений оператора квадрата орбитального момента импульса и иллюстрирует физическую природу спина как момента импульса, не имеющего классической интерпретации.

Без дальнейших пояснений очевидно, что полученные для оператора спина выражения справедливы не только для спина электрона, но и для спина $^1/_2$ любой другой частицы.

Оператор проекции спина на произвольное направление. Направление характеризуем единичным вектором $\mathbf{n}$. Ясно, что проекции этого вектора на оси декартовой системы координат даются формулами

$$\begin{aligned} n_x &= \mathbf{n}\cdot\mathbf{i}_x = \sin\theta\cos\varphi, \\ n_y &= \mathbf{n}\cdot\mathbf{i}_y = \sin\theta\sin\varphi, \\ n_z &= \mathbf{n}\cdot\mathbf{i}_z = \cos\theta, \end{aligned} \tag{36.10}$$

где φ – полярный и аксиальный углы сферической системы координат с полярной осью Z. Проекция спина на направление $\mathbf{n}$ равна

$$\begin{aligned} \hat{s}_{\mathbf{n}} &= \mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{s}} = n_x\hat{s}_x + n_y\hat{s}_y + n_z\hat{s}_z = \\ &= \sin\theta\cos\varphi\,\hat{s}_x + \sin\theta\sin\varphi\,\hat{s}_y + \cos\theta\hat{s}_z = \\ &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi}\\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{36.11}$$

где $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ определены равенствами (36.6), (36.7) и (36.5). Собственные значения λ оператора $\hat{s}_{\mathbf{n}}$ и принадлежащие им собственные векторы $|n, \lambda>$ находим из уравнения

$$\hat{s}_{\mathbf{n}}|\mathbf{n}, \lambda\rangle = \lambda|\mathbf{n}, \lambda\rangle. \tag{36.12}$$

Уравнение (21.56) для определения собственных значений для оператора (36.11) имеет вид

$$\begin{vmatrix}(\hbar/2)\cos\theta - \lambda & (\hbar/2)\sin\theta e^{-i\varphi}\\ (\hbar/2)\sin\theta e^{i\varphi} & -(\hbar/2)\cos\theta - \lambda\end{vmatrix} =$$

$$= \lambda^2 - (\hbar/2)^2\cos^2\theta - (\hbar/2)^2\sin^2\theta = 0 \tag{36.13}$$

и поэтому собственные значения равны

$$\lambda_1 = \hbar/2, \quad \lambda_2 = -\hbar/2. \tag{36.14}$$

Этот результат находится в полном соответствии с основным свойством спина электрона иметь на любое направление лишь два значения проекции. Принадлежащие собственным значениям (36 14) ортонормированные собственные векторы обозначим $|\mathbf{n}, +\rangle$ и $|\mathbf{n}, -\rangle$. В базисе векторов $|Z, +\rangle$, $|Z, -\rangle$ они могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} |\mathbf{n}, +\rangle &= \alpha_1|Z, +\rangle + \beta_1|Z, -\rangle, \\ |\mathbf{n}, -\rangle &= \alpha_2|Z, +\rangle + \beta_2|Z, -\rangle, \end{aligned} \tag{36 15}$$

где постоянные α_i, $\beta_i (i = 1, 2)$ удовлетворяют условиям нормировки

$$|\alpha_i|^2 + |\beta_i|^2 = 1 \quad (i = 1, 2) \tag{36.16}$$

Подставляя (36.15) в (36.12), находим

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2}, \quad \beta_1 = \sin(\theta/2)e^{i\varphi/2}, \\ \alpha_2 &= -\sin(\theta/2)e^{-i\varphi/2}, \quad \beta_2 = \cos(\theta/2)e^{i\varphi/2}. \end{aligned} \tag{36.17}$$

Поэтому собственные векторы (36.15) имеют вид

$$|\mathbf{n}, +\rangle = \begin{pmatrix}\cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2}\\ \sin(\theta/2)e^{i\varphi/2}\end{pmatrix}, \tag{36.18}$$

$$|\mathbf{n}, -\rangle = \begin{pmatrix}-\sin(\theta/2)e^{-i\varphi/2}\\ \cos(\theta/2)e^{i\varphi/2}\end{pmatrix}, \tag{36.19}$$

Непосредственной проверкой убеждаемся, что эти векторы ортонормированы:

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{n}+|\mathbf{n}, +\rangle &= \langle\mathbf{n}, -|\mathbf{n}, -\rangle = 1, \\ \langle\mathbf{n}, -|\mathbf{n}, +\rangle &= \langle\mathbf{n}, +|\mathbf{n}, -\rangle = 0. \end{aligned} \tag{36.20}$$

Среднее значение проекции спина, находящегося в определенном состоянии. Опыт Штерна – Герлаха (см. § 15) позволяет определить, находится ли спин в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ или $|\mathbf{n}, -\rangle$.

На выходе из аппарата, используемого в опыте, образуются два пучка атомов, в одном из которых все атомы будут в спиновых состояниях $|\mathbf{n}, +\rangle$, а в другом – $|\mathbf{n}, -\rangle$. Если производить измерение проекции спина на направление $\mathbf{n}$ у атомов в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$, то всегда в результате измерения получается $+\hbar/2$. При измерении проекции спина на направление $\mathbf{n}$ у атомов, находящихся в состоянии $|\mathbf{n}, -\rangle$, всегда в результате измерения получается $-\hbar/2$ Такая ситуация совместима с представлением о спине как о классическом векторе (моменте импульса), который в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ совпадает по направлению с $\mathbf{n}$. Это представление еще сильнее подкрепляется расчетом средних значений проекции спина на оси координат:

$$\langle \mathbf{n}, + | \hat{s}_x | \mathbf{n}, + \rangle = (\hbar/2) \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) \times \times (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = (\hbar/2) \sin\theta \cos\varphi,$$

$$\langle \mathbf{n}, + | \hat{s}_y | \mathbf{n}, + \rangle = (\hbar/2) \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) \times \times (-ie^{i\varphi} + ie^{-i\varphi}) = (\hbar/2) \sin\theta \sin\varphi,$$

$$\langle \mathbf{n}, + | \hat{s}_z | \mathbf{n}, + \rangle = (\hbar/2)[\cos^2(\theta/2) - - \sin^2(\theta/2)] = (\hbar/2)\cos\theta. \qquad (36\,21)$$

Отсюда с учетом (36.10) следует равенство

$$\langle \mathbf{n}, + | \hat{\mathbf{s}} | \mathbf{n}, + \rangle = (\hbar/2)\mathbf{n}, \qquad (36\,22)$$

которое совместимо с представлением о спине как о классическом векторе, совпадающем в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ по направлению с $\mathbf{n}$ и по модулю равном $\hbar/2$. Но такое представление о спине неправильно. Оно было бы оправданным, если бы при каждом измерении проекции спина в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ на оси X, Y, Z получились значения (36.21). В действительности в результате каждого измерения проекции спина на любую из этих осей равны либо $+\hbar/2$, либо $-\hbar/2$, однако с различной вероятностью. Это означает, что спин нельзя представить в виде классического вектора, но его образ в виде классического вектора полезен при вычислении средних значений проекций и интерпретации результатов.

Все изложенное справедливо также в приложении к спину в состоянии $|\mathbf{n}, -\rangle$ с учетом равенства

$$\langle \mathbf{n}, - | \hat{\mathbf{s}} | \mathbf{n}, - \rangle = -(\hbar/2)\mathbf{n}. \qquad (36\,23)$$

Вероятность проекции спина на заданное направление. При измерении проекции спина в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ на направление, отличное от $\mathbf{n}$, получаются значения $\hbar/2$ и $-\hbar/2$, но с различными вероятностями. Вероятности $\mathscr{P}(Z, +)$ и $\mathscr{P}(Z, -)$ проекций $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$ на ось Z по общему правилу даются соотношениями

$$\mathscr{P}(Z, +) = |\langle Z, + | \mathbf{n}, + \rangle|^2 = \cos^2(\theta/2),$$

$$\mathscr{P}(Z, -) = |\langle Z, - | \mathbf{n}, + \rangle|^2 = \sin^2(\theta/2). \qquad (36\,24)$$

Измерение проекции спина у большого числа N атомов в состоянии $|\mathbf{n}, +\rangle$ дает в $N_+ = N\cos^2(\theta/2)$ случаях результат $\hbar/2$ и в $N_- = N\sin^2(\theta/2)$ случаях результат $-\hbar/2$.

37. Магнитный и механический моменты атома

Излагается векторная модель магнитного и механического моментов атома и даются количественные характеристики модели

Сложение орбитального момента и спина. Наряду с орбитальным механическим и магнитным моментом электрон обладает внутренним механическим моментом, или спином, и соответствующим ему спиновым магнитным моментом [см. (34.2) и (34.6)]. Полный момент импульса электрона является суммой орбитального момента и спинового моментов:

$$\mathbf{L}_j = \mathbf{L}_l + \mathbf{L}_s, \qquad (37.1)$$

где $\mathbf{L}_l$ – орбитальный момент импульса электрона, $\mathbf{L}_s$ – его спин. Известно, что модуль момента импульса всегда квантуется формулами вида

$$|\mathbf{L}_l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad |\mathbf{L}_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)}. \qquad (37.2)$$

Так как полный момент $\mathbf{L}_j$ является также моментом импульса, то его модуль

$$|\mathbf{L}_j| = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \qquad (37.3)$$

где j – квантовое число полного момента. Определим j. Возможные проекции векторов $\mathbf{L}_l$ и $\mathbf{L}_s$ на ось Z нам известны:

$$L_{lz} = \hbar m_l \ (m_l = -l, -l+1, \ldots, l-1, l), \qquad (37.4а)$$

$$L_{sz} = \hbar m_s \ (m_s = -s = -1/2; \quad m_s = -s+1 = 1/2). \qquad (37.4б)$$

Из (37.1) следует, что

$$L_{jz} = L_{lz} + L_{sz}. \qquad (37.5)$$

Проекция полного момента на выбранное направление квантуется аналогично (37.4а) и (37.4б):

$$L_{jz} = \hbar m_j \ (m_j = -j, -j+1, \quad , j-1, j) \qquad (37.6)$$

Сравнивая (37.6) с (37.5) и учитывая (37.4), видим, что при данном l квантовое число j может принимать два значения:

$$j = l + 1/2, \ j = l - 1/2. \qquad (37.7)$$

Угол между орбитальным и спиновым моментами. Для определения угла между орбитальным и спиновым моментами возведем обе части равенства (37.1) в квадрат:

$$\mathbf{L}_j^2 = \mathbf{L}_l^2 + \mathbf{L}_s^2 + 2|\mathbf{L}_l||\mathbf{L}_s|\cos(\mathbf{L}_l, \mathbf{L}_s). \qquad (37.8)$$

Отсюда следует, что

$$\cos(\mathbf{L}_l, \mathbf{L}_s) = (L_j^2 - L_l^2 - L_s^2)/(2L_lL_s) \qquad (37.9)$$

Учитывая (37.3) и (37.2), находим

$$\cos(\mathbf{L}_l, \mathbf{L}_s) = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2\sqrt{l(l+1)}\sqrt{s(s+1)}}. \qquad (37.10)$$

Два возможных угла между векторами $\mathbf{L}_l$ и $\mathbf{L}_s$ получаются из этой формулы при

$$j_1 = l + s = l + 1/2, \ j_2 = l - s = l - 1/2$$

В связи с формулой (37.10) возникает вопрос: что́ следует понимать под углом между $\mathbf{L}_l$ и $\mathbf{L}_s$, если нельзя говорить о каком-то конкретном направлении каждого из этих векторов в пространстве? Этот угол имеет следующий смысл. В отсутствие внешнего момента сил полный момент импульса сохраняется, т. е. вектор $\mathbf{L}_j$ постоянен. Следовательно, векторы $\mathbf{L}_l$ и $\mathbf{L}_s$ прецессируют вокруг вектора $\mathbf{L}_j$ и их проекции на направление $\mathbf{L}_j$ имеют вполне определенные значения. Нетрудно вычислить также и угол между каждым из векторов и вектором $\mathbf{L}_j$. Поскольку $\mathbf{L}_l$, $\mathbf{L}_s$ и $\mathbf{L}_j$ лежат в одной плоскости, ясно, как вычислить угол между $\mathbf{L}_l$ и $\mathbf{L}_s$ и о каком угле идет речь.

Полный магнитный момент электрона. Полный магнитный момент электрона равен сумме векторов орбитального магнитного момента электрона и спинового магнитного момента:

$$\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s, \qquad (37.11)$$

причем $\boldsymbol{\mu}_l$ и $\boldsymbol{\mu}_s$ определяются формулами (15.7) и (34.6).

Гиромагнитное отношение для спинового момента не равно гиромагнитному отношению для орбитального момента.

Поэтому [см. (37.11)] вектор полного магнитного момента электрона не коллинеарен вектору полного механического момента.

Векторная модель атома. Полный механический и магнитный моменты атома слагаются из механических и магнитных моментов и спинов и спиновых магнитных моментов электронов, образующих электронную оболочку атома. Однако поведение вектора полного механического (и магнитного) момента атома зависит от способа и последовательности сложения отдельных слагаемых. Прежде всего рассмотрим общий метод сложения моментов импульса с учетом пространственного квантования.

Сложение моментов импульса в общем случае. Правило для сложения моментов импульса в простых случаях можно получить в результате несложных рассуждений. Общая теория сложения угловых моментов приводится в соответствующих математических руководствах.

Пусть имеются два орбитальных момента $\mathbf{L}_{l_1}$ и $\mathbf{L}_{l_2}$, модуль которых определяется квантовыми числами l_1 и l_2, т.е.

$$L_{l_1} = \hbar\sqrt{l_1(l_1+1)},\quad L_{l_2} = \hbar\sqrt{l_2(l_2+1)}. \tag{37.12}$$

Модуль суммы моментов

$$\mathbf{L}_L = \mathbf{L}_{l_1} + \mathbf{L}_{l_2} \tag{37.13}$$

с учетом пространственного квантования равен

$$|\mathbf{L}_L| = L_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}, \tag{37.14}$$

причем квантовое число L может принимать одно из следующих значений:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \tag{37.15}$$

Число способов, которыми могут складываться два момента, равно числу возможных значений L [см (37.15)]. Пусть для определенности $l_1 > l_2$. Тогда формула (37.15) может быть записана в виде

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, l_1 - l_2 \tag{37.16}$$

В этой последовательности чисел до нуля не хватает $1, 2, \ldots, l_1 - l_2 - 1$, т.е. $l_1 - l_2 - 1$ чисел. Поэтому число членов в этой последовательности равно

$$(l_1 + l_2) - (l_1 - l_2 - 1) = 2l_2 + 1 \tag{37.17}$$

Аналогично рассматривается случай $l_2 > l_1$, для которого число различных способов взаимной ориентации равно $2l_1 + 1$. Поэтому можно сказать, что число способов, которыми механические моменты с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 могут складываться с учетом пространственного квантования, дается формулой

$$N_{l_1 l_2} = 2\min(l_1, l_2) + 1, \tag{37.18}$$

где $\min(l_1, l_2)$ означает меньшее из чисел l_1 и l_2

Проекции полного момента $\mathbf{L}_L$ на избранное направление, например на ось Z, даются формулой вида (37.4а):

$$L_{Lz} = \hbar m_L (m_L = -L, -L+1, \ldots, L-1, L). \tag{37.19}$$

** Орбитальный момент и спин при образовании полного момента суммируются как векторные величины, но с учетом пространственного квантования.
Возможны различные способы образования полного момента атома из орбитальных моментов и спинов электронов. Наиболее распространенными являются (jj)-связь и (LS)-связь, но встречаются также и промежуточные типы связи.
Из-за различия гиромагнитных отношений для орбитального движения и спина полный магнитный момент атома, вообще говоря, не коллинеарен полному механическому моменту.

* Чем определяется тип связи, которой осуществляется образование полного момента атома?
В каких пределах может изменяться значение множителя Ланде?
Как классифицируются состояния атома по квантовым числам полного спина, орбитального момента и полного момента атома?

Следовательно, полное число различных ориентаций полного момента $\mathbf{L}_L$ относительно избранного направления равно $2L + 1$.

Правила сложения нескольких моментов получаются в результате последовательного применения правила для сложения двух моментов, которое только что изложено.

Правила сложения спиновых магнитных моментов. Эти правила аналогичны только что изложенным. Пусть имеется N электронов, векторы спинов которых равны $\mathbf{L}_{si}$ ($i = 1, 2, \ldots, N$). Полный спиновый момент всех электронов определяется вектором $\mathbf{L}_S$, равным сумме векторов спинов отдельных электронов:

$$\mathbf{L}_S = \sum_{i=1}^{N} L_{si}, \tag{37.20}$$

причем модуль этого вектора

$$|\mathbf{L}_S| = L_S = \hbar\sqrt{S(S+1)} \tag{37.21}$$

Квантовое число полного спина S может принимать следующие значения:

$$S = \begin{cases} {}^1/_2N, {}^1/_2N - 1, \ldots, 0, & (\text{при } N \text{ четном}), \\ {}^1/_2N, {}^1/_2N - 1, \ldots, 1/2 & (\text{при } N \text{ нечетном}). \end{cases} \tag{37.22}$$

Это правило является применением правила сложения моментов (37.15), поскольку

$${}^1/_2N = \underbrace{{}^1/_2 + {}^1/_2 + \ldots + {}^1/_2}_{N}. \tag{37.23}$$

Возможные проекции полного спина электронов на ось Z даются формулой

$$L_{Sz} = \hbar m_S \ (m_S = -S, -S+1, \ldots, S-1, S), \tag{37.24}$$

т. е. число возможных ориентаций полного спина равно $2S + 1$.

Возможные типы связи. Свойства атома зависят от того, как происходит образование полного момента атома. Можно представить два пути.

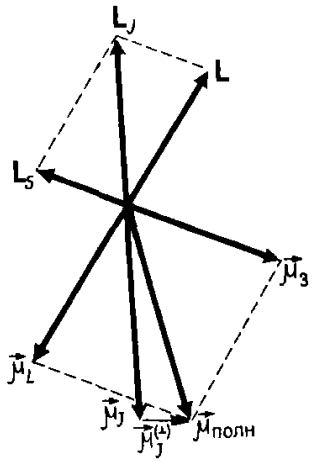
1. Орбитальный момент каждого электрона атома складывается со спиновым моментом этого электрона, образуя полный момент электрона $\mathbf{L}_j$. После этого полные моменты $\mathbf{L}_j$ различных электронов атома складываются между собой, образуя полный момент атома $\mathbf{L}_J$. Такая связь электронов в атоме называется (j, j)-связью.

2. Орбитальные моменты различных электронов атома складываются друг с другом, образуя полный орбитальный момент атома $\mathbf{L}_L$. Спины отдельных электронов складываются друг с другом, образуя полный спиновый момент атома $\mathbf{L}_S$. После этого полный орбитальный момент атома складывается с полным спиновым моментом атома, образуя полный момент атома $\mathbf{L}_J$. Такая связь электронов в атоме называется (L, S)-связью.

Можно, конечно, представить и некоторую промежуточную связь, когда часть электронов связывается по схеме (j, j)-связи, а часть электронов связывается по схеме (L, S)-связи и полный момент атома образуется как сумма полных моментов этих групп электронов. Однако такой комбинированный случай на практике не играет существенной роли.

Какая из возможных связей осуществляется фактически, зависит от характера взаимодействия между электронами. Если энергия взаимодействия спина электрона с его магнитным моментом больше, чем энергия взаимодействия орбитального и спинового моментов электрона с другими электронами, то осуществляется (j, j)-связь.

Если же сила взаимодействия между спиновыми и орбитальными моментами всех электронов больше, чем сила взаимодействия между спино-



72

Векторное сложение орбитального и спинового механического и магнитного моментов атома

вым и орбитальным моментами каждого электрона, то осуществляется (L, S)-связь.

Анализ экспериментального материала показывает, что в большинстве случаев осуществляется (L, S)-связь. Поэтому в теории строения атомов эта связь играет главную роль.

(L-S)-связь. В соответствии со сказанным полный момент атома

$$\mathbf{L}_J = \mathbf{L}_L + \mathbf{L}_S, \qquad (37\,25)$$

где $\mathbf{L}_L$ – полный орбитальный момент атома, образованный из орбитальных моментов отдельных электронов в соответствии с формулами (37.13)–(37.15); $\mathbf{L}_S$ – полный спиновый момент атома, образованный из спинов отдельных электронов в соответствии с формулами (37.20)–(37.24).

По формулам сложения моментов из (37.25) следует, что модуль полного момента атома дается формулой

$$|\mathbf{L}_J| = L_J = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (J = L+S, L+S-1, \ldots, |L-S|). \qquad (37\,26)$$

Число способов, которыми может быть образован полный момент атома при данном квантовом числе L полного орбитального момента атома и при данном квантовом числе S полного спина атома, равно

$$N_{LS} = 2\min(L, S) + 1. \qquad (37\,27)$$

Обычно $S < L$, и поэтому число способов

$$N_{LS} = 2S + 1. \qquad (37\,28)$$

Проекция полного момента на ось Z по общим правилам может принимать следующие значения:

$$L_{Jz} = \hbar m_J \quad (m_J = -J, -J+1, \ldots, J-1, J). \qquad (37.29)$$

Таким образом, различное число способов ориентации полного момента атома относительно произвольного направления равно $2J + 1$.

Поскольку квантовое число l орбитального момента отдельного электрона равно целому числу или нулю, квантовое число L полного орбитального момента атома может быть равно также либо целому числу, либо нулю. Это следует из (37.15).

Из (37.22) видно, что квантовое число S полного спина может быть либо целым числом, либо полуцелым. Отсюда на основании формулы (37.27) заключаем, что квантовое число J полного момента атома может быть либо целым, либо полуцелым в зависимости от квантового числа полного спина. Если полный спин атома полуцелый, то и квантовое число полного момента атома полуцелое. При целом спине полный момент атома также целый.

Полный магнитный момент атома. Полный магнитный момент атома $\boldsymbol{\mu}_{\text{полн}}$ равен векторной сумме полного орбитального магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_L$ и полного спинового магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_S$ (рис. 72):

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{полн}} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S, \qquad (37\,30)$$

причем

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{1}{2}\frac{q}{m_e}\mathbf{L}_L, \qquad (37\,31)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = \frac{q}{m_e}\mathbf{L}_S. \qquad (37\,32)$$

Так как гиромагнитное отношение для спина в два раза больше, чем гиромагнитное отношение для магнитного момента, то полный магнитный момент атома не лежит на одной линии с полным механическим моментом. В изолированном атоме как изолированной механической системе полный механический момент постоянен. Следовательно, вектор $\mathbf{L}_J$ сохраняет свое направление в пространстве, а векторы полного орбитального момента $\mathbf{L}_L$ и полного спина $\mathbf{L}_S$ прецессируют вокруг направления полного момента. Благодаря этому векторы полного орбитального и магнитного моментов также прецессируют вокруг направления полного механического момента и вместе с ними прецессионное движение совершает и полный магнитный момент атома $\boldsymbol{\mu}_{\text{полн}}$. Полный магнитный момент атома

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{полн}} = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}_\perp, \qquad (37\,33)$$

где $\boldsymbol{\mu}_J$ – составляющая полного магнитного момента, параллельная полному механическому моменту; $\boldsymbol{\mu}_\perp$ – составляющая полного магнитного момента, перпендикулярная направлению полного механического момента. Прецессионное движение совершается быстро Поэтому в явлениях, зависящих от полного магнитного момента атома, происходит обычно усреднение полного магнитного момента атома по многим периодам прецессии. Среднее значение перпендикулярной составляющей полного магнитного момента равно нулю. Поэтому среднее значение полного магнитного момента сводится к $\boldsymbol{\mu}_J$, т. е к составляющей полного магнитного момента в направлении полного механического момента. В связи с этим, когда говорят о полном магнитном моменте атома, имеют в виду именно эту составляющую и говорят, что это полный магнитный момент атома.

Множитель Ланде. Полный магнитный момент атома можно рассчитать по схеме сложения моментов (рис. 72):

$$\mu_J = \mu_L \cos(\mathbf{L}_L, \mathbf{L}_J) + \mu_S \cos(\mathbf{L}_S, \mathbf{L}_J) \qquad (37\,34)$$

Переписав (37.25) в виде

$$\mathbf{L}_L = \mathbf{L}_J - \mathbf{L}_S, \qquad (37\,35\text{а})$$

$$\mathbf{L}_S = \mathbf{L}_J - \mathbf{L}_L \qquad (37\,35\text{б})$$

и возводя последние равенства в квадрат, получим аналогично (37.21) следующие формулы для косинусов углов между соответствующими векторами:

$$\cos(\mathbf{L}_L, \mathbf{L}_J) = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}, \qquad (37.36\text{а})$$

$$\cos(\mathbf{L}_S, \mathbf{L}_J) = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}, \qquad (37\,36\text{б})$$

где для L_J^2, L_L^2, L_S^2 использованы формулы (37.26), (37.14) и (37.20). Учитывая, что

$$\mu_L = \mu_B\sqrt{L(L+1)}, \qquad (37\,37\text{а})$$

$$\mu_S = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} \qquad (37\,37\text{б})$$

[$\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ – магнетон Бора], можно с учетом (37.36а) и (37.36б) представить (37.34) в виде

$$\mu_J = \mu_B\left[\frac{J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}}+\right.$$

$$\left.+2\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}}\right]=$$

$$=\mu_B g_J\sqrt{J(J+1)}, \qquad (37\,38)$$

где

$$g_J = 1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (37.39)$$

называется *множителем Ланде*. Из (37.38) видно, что множитель Ланде является гиромагнитным отношением для полного магнитного и механического моментов атома.

Если полный спин атома равен нулю и полный момент атома определяется исключительно орбитальным моментом, то $S = 0$, $J = L$ и из (37 39) следует, что $g_J = g_L = 1$, как это и должно быть для гиромагнитного отношения орбитального момента. Если полный орбитальный момент атома равен нулю и полный момент атома определяется только спиновым моментом, то $L = 0$, $j = S$ и из (37.39) следует, что $g_J = g_S = 2$, как это и должно быть для гиромагнитного отношения спина. В общем случае множитель Ланде является рациональной дробью.

Классификация состояний атома производится по квантовому числу полного спина атома S, по квантовому числу полного орбитального момента атома L и по квантовому числу полного момента атома J. Орбитальный момент атома обозначается буквами S, P, D, F, ... в полной аналогии с одноэлектронными состояниями по следующей схеме:

Таблица 3

Число	0	1	2	3
Состояние	S	P	D	F

Полный момент атома указывается индексом внизу справа у символа орбитального состояния атома: S_J, P_J и т. д. Например, символ $S_{1/2}$ означает, что у атома $L = 0$, $J = 1/2$, символ $D_{3/2}$ – что у атома $L = 2$, $J = 3/2$ и т. д. Полный спин характеризуется обусловленной им мультиплетностью термов, которая равна $2S + 1$. Число $2S + 1$ ставится слева вверху у символа орбитального состояния. Например, символ $^2S_{1/2}$ показывает, что у атома $L = 0$, $J = {}^1/_2$, $S = {}^1/_2$, символ $^2D_{3/2}$ – что у атома $L = 2$, $J = 3/2$, $S = 1/2$ и т. д. Такое написание состояний атома является общепринятым.

38. Квантово-механическое описание спина в магнитном поле

Описывается метод работы с оператором спина и волновыми функциями спина

Уравнение Шредингера для спина в магнитном поле. Магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_s$, находящийся в магнитном поле с индукцией $\mathbf{B}$, обладает потенциальной энергией

$$E_п = -\boldsymbol{\mu}_s\cdot\hat{\mathbf{B}} \qquad (38.1)$$

Если не учитывать движения носителя магнитного момента, то (38.1) представляет его полную энергию и, следовательно, оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s\cdot\hat{\mathbf{B}}, \qquad (38\,2)$$

где $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ и $\hat{\mathbf{B}}$ – операторы магнитного момента и индукции магнитного поля. Оператор спинового магнитного

момента $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ связан с оператором спина $\hat{\mathbf{s}}$ соотношением (34.6):

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = (q/m)\hat{\mathbf{s}},\ q = -e,\ m = m_e,\ \hat{\mathbf{s}} = \hat{L}_s \quad (38.3)$$

Тогда

$$\hat{H} = -(q/m)\hat{\mathbf{B}}\cdot\hat{\mathbf{s}}, \quad (38.4)$$

где принято во внимание, что порядок следования операторов $\hat{\mathbf{B}}$ и $\hat{\mathbf{s}}$ не имеет значения, поскольку они действуют на разные переменные и коммутируют. С учетом (38.4) уравнение Шредингера выглядит очень просто:

$$(-q/m)\hat{\mathbf{B}}\cdot\hat{\mathbf{s}}\,|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (38.5)$$

Принимая во внимание (36.5)–(36.7), напишем

$$\hat{\mathbf{B}}\cdot\hat{\mathbf{s}} = B_x\hat{s}_x + B_y\hat{s}_y + B_z\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} B_z & B_x - \imath B_y \\ B_x + \imath B_y & -B_z \end{pmatrix}. \quad (38\,6)$$

Индукция магнитного поля, направленного по оси Z, равна $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$, тогда [см. (38.5)]

$$-\frac{q\hbar}{2m}\begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (38.7)$$

Из (38.7) видно, что собственные значения энергии равны

$$E_1 = -q\hbar B_z/(2m),\ E_2 = q\hbar B_z/(2m),$$

а собственные функции совпадают с (36.2).

Прецессия спина. Уравнение Шредингера с гамильтонианом (38.4), зависящее от времени, при $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ имеет вид

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Big|\Psi(t)\rangle = \mu_B B_z\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\Big|\Psi(t)\rangle, \quad (38\,8)$$

где $\mu_B = -q\hbar/(2m) = e\hbar/(2m_e)$.

Решение этого уравнения ищем в виде суперпозиции собственных функций (36.2) оператора спина с коэффициентами a_+, a_-, зависящими от времени:

$$|\Psi(t)\rangle = a_+(t)|Z, +\rangle + a_-(t)|Z, -\rangle \quad (38.9)$$

или

$$|\Psi(t)\rangle = a_+(t)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + a_-(t)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t)\end{pmatrix}. \quad (38.10)$$

Подставляя (38.10) в (38.8), находим уравнения для $a_+(t)$ и $a_-(t)$:

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_+(t)}{\mathrm{d}t} = Ea_+(t),\ -\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_-(t)}{\mathrm{d}t} = -Ea_-(t), \quad (38.11)$$

где $E = \mu_B B_z$. Решение уравнений (38.11):

$$a_+(t) = a_+(0)\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar},\ a_-(t) = a_-(0)\mathrm{e}^{\imath Et/\hbar}. \quad (38.12)$$

Следовательно,

$$|\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(0)\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar} \\ a_-(0)\mathrm{e}^{\imath Et/\hbar}\end{pmatrix},$$

$$|\Psi(t)\rangle^+ = \langle\Psi(t)| = (a_+^*(0)\mathrm{e}^{\imath Et/\hbar}, a_-^*(0)\mathrm{e}^{-\imath Et/\hbar}) \quad (38.13)$$

Условие нормировки выражается равенством

$$\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = |a_+(0)|^2 + |a_-(0)|^2 = 1. \quad (38\,14)$$

Теперь необходимо найти средние значения проекций спина на оси координат:

$$\langle\hat{s}_z\rangle = \langle\Psi(t)|\hat{s}_z|\Psi(t)\rangle = (\hbar/2)[|a_+(0)|^2 - |a_-(0)|^2],$$

$$\langle\hat{s}_x\rangle = \langle\Psi(t)|\hat{s}_x|\Psi(t)\rangle = (\hbar/2)[a_+^*(0)a_-(0)\exp(i2Et/\hbar) + a_+(0)a_-^*(0)\exp(-i2Et/\hbar)], \quad (38.15)$$

$$\langle\hat{s}_y\rangle = \langle\Psi(t)|\hat{s}_y|\Psi(t)\rangle = (\hbar/2)i[a_+(0)a_-^*(0)\exp(-i2Et/\hbar) - a_+^*(0)a_-(0)\exp(i2Et/\hbar)],$$

где для $\hat{s}_z$, $\hat{s}_x$ и $\hat{s}_y$ использованы выражения (36.5)–(36.8). Из (38.15) следует, что $\langle\hat{s}_z\rangle$ не зависит от времени,

а $\langle \hat{s}_x \rangle$ и $\langle s_y \rangle$ изменяются гармонически по времени. Начальная фаза колебаний учитывается комплексностью величин $a_+(0)$ и $a_-(0)$. Поэтому, не ограничивая общности, можно считать $a_+(0)$ и $a_-(0)$ вещественными и записать формулы (38.15) в виде

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_z \rangle &= (\hbar/2)(a_+^2 - a_-^2), \\ \langle \hat{s}_x \rangle &= a_+ a_- \hbar \cos(2Et/\hbar), \\ \langle \hat{s}_y \rangle &= a_+ a_- \hbar \sin(2Et/\hbar). \end{aligned} \tag{38.16}$$

Проекция вектора спина на ось Z неизменна по времени, а его проекция на плоскость XY вращается вокруг оси Z с угловой скоростью $2E/\hbar = eB_z/m_e$ и приводит к прецессии спина вокруг направления индукции B_z магнитного поля, что совпадает с выводами из классической теории движения магнитного момента в магнитном поле, если при этом учесть числовое значение гиромагнитного отношения для спина.

39. Магнитомеханические эффекты

Описываются магнитомеханические эффекты и дается их количественная характеристика

Физическая природа эффектов. Между магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_J$ и механическим моментом L_J атома существует соотношение

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_J &= g_J [q/(2m_e)] \mathbf{L}_J = \gamma \mathbf{L}_J, \\ \gamma &= g_J q/(2m_e) (q = -e), \end{aligned} \tag{39.1}$$

где q_J – гиромагнитное отношение. Если ориентировка магнитного момента атома в пространстве меняется, меняется и ориентировка механического момента атома так, чтобы соотношение (39.1) соблюдалось. Если под действием некоторых причин магнитный момент атома изменяется, соответствующим образом изменяется и механический момент. Эта связь взаимна. Явления, возникающие благодаря существованию этой связи между механическим и магнитным моментами, называются *магнитомеханическими эффектами.*

Пусть некоторый магнетик намагничен. Это означает, что магнитные моменты атомов магнетика направлены преимущественно в направлении намагничивания. Благодаря этому и механические моменты атомов имеют преимущественное направление Суммируя почленно левые и правые части равенства (39.1) по всем атомам магнетика, получаем

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}, \tag{39.2а}$$

где

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_{Ji} \tag{39.2б}$$

– магнитный момент образца;

$$\mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_{Ji} \tag{39.2в}$$

– суммарный механический момент атомов образца. Если намагничивание образца меняется, то меняется и суммарный механический момент атомов образца. Образец в целом является замкнутой механической системой. Его полный механический момент есть сумма моментов атомов и момента образца как целого. Полный механический момент замкнутой системы сохраняется. Следовательно, если суммарный механический момент атомов образца меняется, должен изменяться и момент образца как целого, чтобы их сумма осталась без изменения. Поэтому если изменить намагничивание образца, то образец как целое должен приобрести определенный момент импульса. Опыт для обнаружения такого магнитомеханического эффекта был поставлен Эйнштейном и де Гаазом (1914).

Опыт Эйнштейна – де Гааза. На тонкой упругой нити (рис. 73) подвешен цилиндрический образец, который может перемагничиваться под влиянием продольного магнитного поля, создаваемого током, текущим по соленоиду, охватывающему образец. Из формулы (39 2) видно, что изменение магнитного момента образца $\delta\boldsymbol{\mu}$ и изменение механического момента всех атомов образца $\delta\mathbf{L}$ связаны соотношением

$$\delta\boldsymbol{\mu} = \gamma\delta\mathbf{L}. \qquad (39\ 3)$$

Обозначив $L_{об}$ механический момент образца и приняв во внимание, что момент электромагнитного поля относительно оси вращения в рассматриваемой геометрии равен нулю, запишем закон сохранения момента для замкнутой системы:

$$\mathbf{L} + \mathbf{L}_{об} = \text{const} \qquad (39\ 4)$$

Отсюда следует, что

$$\delta\mathbf{L} = -\delta\mathbf{L}_{об}, \qquad (39.5)$$

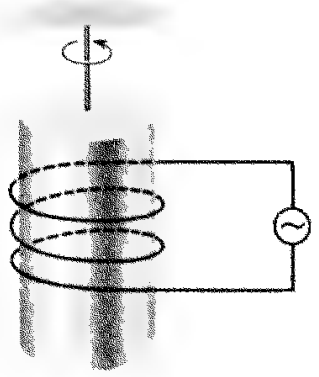
и формула (39.3) приобретает вид

$$\delta L_{об} = \delta\mu/\gamma, \qquad (39\ 6)$$

причем мы опустили векторные обозначения, помня, что величины $\delta L_{об}$ и $\delta\mu$ направлены вдоль оси возможного вращения образца на упругой нити. Таким образом, если намагничивание образца изменяется на $\delta\mu$, то образец в целом приобретает момент импульса $\delta L_{об}$ и благодаря этому начинает вращаться вокруг своей оси и закручивает нить. Кинетическая энергия вращения образца переходит в потенциальную энергию закрученной нити. Измерив угол закручивания и зная механические параметры нити и образца, можно вычислить γ и q_J.

Момент импульса $\delta L_{об}$ образца связан с угловой скоростью его вращения $\delta\omega$ формулой

$$\delta L_{об} = J\delta\omega, \qquad (39\ 7)$$



73

Схема опыта по наблюдению магнитомеханического эффекта

где J – момент инерции относительно оси вращения. Кинетическая энергия равна $^1/_2 J(\delta\omega)^2$. Если D – модуль кручения нити, то при закручивании нити на угол θ потенциальная энергия равна $^1/_2 D\theta^2$. Закон сохранения энергии при закручивании записывается так:

$$^1/_2 J(\delta\omega)^2 = {}^1/_2 D\theta^2 \qquad (39\ 8)$$

Если ω_0 – частота собственных колебаний образца, то она связана с модулем кручения D нити и моментом инерции J образца соотношением

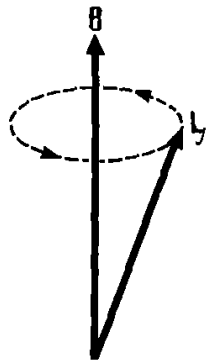
$$J\omega_0^2 = D. \qquad (39.9)$$

Подставляя в (39.7) выражение $\delta L_{об}$ из (39.6) и исключая $\delta\omega$ с помощью (39.8) и (39.9), находим

$$\gamma = -\omega_0\delta\mu/(D\theta). \qquad (39.10)$$

Все величины в правой части могут быть в принципе измерены в эксперименте и γ может быть вычислена Зная γ, по формуле (39.1) можно определить гиромагнитное отношение

Практически произвести измерение угла закручивания при одном перемагничивании затруднительно из-за его малости при разумных значениях всех остальных параметров. Поэтому вместо этого пользуются мно-



74

Прецессия атома в магнитном поле

гими последовательными перемагничиваниями образца с частотой, равной частоте собственных колебаний. Благодаря этому при каждом перемагничивании угол отклонения образца увеличивается и колебания образца постепенно нарастают. Амплитуда этих колебаний определенным образом связана с γ, и, измерив ее, можно вычислить γ и гиромагнитное отношение.

Эйнштейн и де Гааз произвели опыт с ферромагнитным образцом. Их опыт подтвердил наличие магнитомеханического эффекта. Для гиромагнитного отношения g_j они получили значение 2. В то время этот результат был совершенно непонятен, поскольку из картины движения электронов в атоме по орбите следовало, что гиромагнитное отношение должно быть равным единице. В дальнейшем был открыт спин электрона, для которого гиромагнитное отношение равно 2. Поэтому можно было предположить, что магнетизм ферромагнетиков обусловлен спиновым магнетизмом электронов. Фактически в опытах Энштейна и де Гааза было экспериментально измерено гиромагнитное отношение для спина. Эта точка зрения на происхождение ферромагнетизма была в дальнейшем подтверждена многими другими теоретическими и экспериментальными работами.

Прецессия атомов в магнитном поле. Прежде чем переходить к другому магнитомеханическому эффекту, рассмотрим поведение атома в магнитном поле. Из электродинамики известно, что на магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ в магнитном поле действует момент сил

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \qquad (39\ 11)$$

Но атом обладает механическим моментом и ведет себя с этой точки зрения как гироскоп. Под влиянием момента (39.11) механический момент атома начинает прецессировать вокруг вектора $\mathbf{B}$ (рис. 74). Как известно, скорость изменения момента импульса равна моменту действующих сил:

$$d\mathbf{L}/dt = \mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \qquad (39\ 12)$$

Выражая в (39.12) вектор $\boldsymbol{\mu}$ по формуле (39.1), можно (39.12) переписать:

$$d\mathbf{L}_J/dt = \boldsymbol{\omega}_J \times \mathbf{L}_J, \quad \boldsymbol{\omega}_J = -g_J[q/(2m_e)]\mathbf{B}. \qquad (39\ 13)$$

Если сравнить (39.13) с уравнением движения точек твердого тела, вращающегося вокруг неподвижной оси, то видно, что $\mathbf{L}_J$ прецессирует вокруг $\mathbf{B}$ с угловой частотой ω_J. Если магнитный момент атома возникает

** Между механическим и магнитным моментами атома существует определенное соотношение. Если ориентировка одного из моментов в пространстве изменяется, то соответствующим образом изменяется и ориентировка другого момента. Возникающие благодаря этой связи явления называются магнитомеханическими эффектами

* Чему равна ларморова частота прецессии атома в магнитном поле?
Каким механизмом намагничения обусловливается эффект Барнетта?

вследствие орбитального движения электронов, то $g_J = g_L$ в формуле (39.13) равно единице. Частота

$$\omega_L = eB/(2m_e) \qquad (39\ 14)$$

называется *ларморовой частотой прецессии атома* в магнитном поле. Нетрудно видеть, что благодаря прецессии всех атомов в магнитном поле в одном и том же направлении возникает дополнительный магнитный момент, который приводит к намагничиванию образца. Такого рода механизм намагничивания называется *диамагнетизмом*.

Эффект Барнетта. *Эффект Барнетта* является магнитомеханическим эффектом, противоположным эффекту Эйнштейна – де Гааза. Пусть образец начал вращаться с некоторой угловой частотой Каждый из атомов представляет из себя гироскоп, который сохраняет неизменным направление оси своего вращения в пространстве. Следовательно, механические и магнитные моменты атомов остаются неподвижными в пространстве. Но это означает, что благодаря вращению образца как целого имеется прецессионное движение атомов относительно образца. Такое прецессионное движение атомов относительно образца эквивалентно намагничиванию. Следовательно, в результате вращения образец намагничивается. Направление намагничивания совпадает с направлением оси вращения. Намагничивание определяется угловой скоростью вращения. Поскольку угловая скорость прецессионного движения атомов относительно образца равна угловой скорости вращения образца, из формулы (39 14) можно заключить, что вращение образца с угловой скоростью ω эквивалентно помещению образца в магнитное поле.

$$B = 2m_e\omega/e, \qquad (39\ 15)$$

т. е. намагничивание образца будет таким же, как и при наличии магнитного поля (39.15). Отметим, что это явление обусловлено *диамагнитным* механизмом намагничивания, а не *парамагнитным* или *ферромагнитным*.

Эксперимент подтвердил качественно и количественно эффект Барнетта. Таким образом, теоретические представления о связи механического и магнитного моментов атомов хорошо подтверждены экспериментально.

40. Экспериментальные методы измерения магнитиых моментов

Описываются принципы эксперимeтальных методов измерения магнитных моментов

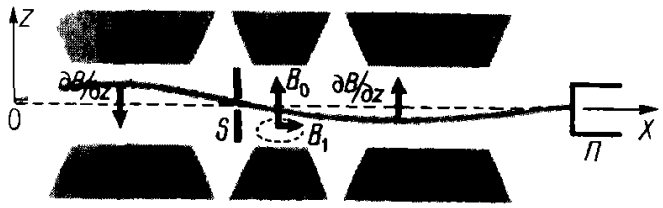
Метод отклонения атомов в неоднородном магнитном поле. Этот метод совершенно аналогичен методу, использованному в опыте Штерна и Герлаха (см. § 15).

Если J – квантовое число полного механического момента атома, то число проекций магнитного момента атома на некоторое направление равно $2J + 1$, а значения этих проекций

$$\mu_{Jz} = \mu_B g_J m_J (m_J = -J, -J+1, \ldots, J-1, J) \qquad (40.1)$$

По числу пучков, на которые расщепляется первоначальный пучок, можно определить J, а по отклонению расщепившихся пучков – гиромагнитное отношение. Однако точность этого метода невелика. Поэтому он имеет лишь вспомогательное значение и дает главным образом качественные результаты.

Метод магнитного резонанса. Схематическое устройство прибора для изучения магнитного резонанса показано на рис. 75 Пучок атомов на своем пути проходит магнитные поля, создаваемые магнитами A, C, D.



75

Схема опыта по наблюдению магнитного резонанса для измерения магнитного момента атома

Магнитами A и D создаются сильно неоднородные магнитные поля, градиенты которых направлены противоположно друг другу и перпендикулярно направлению движения пучка. Магнит C создает однородное магнитное поле в перпендикулярном движению пучка направлении. Диафрагма S между магнитами A и C выделяет из потока атомов узкий пучок. Источник атомов O и приемник $П$ атома расположены вдоль оси прибора.

Из источника O атомы испускаются не только параллельно оси, но и под небольшими углами к оси. В отсутствие магнитных полей через диафрагму S проходят лишь атомы, испущенные источником вдоль оси. При включении магнитных полей атомы, испущенные из O вдоль оси, не могут пройти диафрагму S, поскольку под действием силы взаимодействия их магнитных моментов с неоднородным магнитным полем они отклоняются от первоначального направления. Однако другие атомы, которые источником O были испущены под некоторым углом, пройдут через диафрагму S (рис. 75). После этого атомы попадают в однородное магнитное поле с индукцией B_0, в котором их магнитные моменты прецессируют вокруг направления B_0 с частотами

$$\omega_J = g_J\omega_L,\ \omega_L = eB_0/(2m_e) \qquad (40.2)$$

[см. (39.13)]. Однако при этой прецессии угол между магнитным моментом и индукцией магнитного поля не изменяется. Пройдя однородное магнитное поле, атом попадает в неоднородное магнитное поле магнита D, градиент которого направлен противоположно градиенту магнитного поля магнита A. Поскольку угол между магнитным моментом атома и осью Z не изменился, а направление градиента магнитного поля изменилось на обратное, сила, действующая на атом, также изменила свое направление на обратное. Благодаря этому траектория пучка атомов искривляется к оси прибора и при подходящей геометрии прибора и градиентах магнитных полей пучков атомов попадает в приемник $П$ атомов и регистрируется там. Как показывает эксперимент, интенсивность прошедшего пучка в отсутствие магнитных полей и при включенных полях практически одна и та же.

Пусть теперь в области однородного магнитного поля магнита C создано дополнительное магнитное поле, магнитный вектор $\mathbf{B}_1$ которого вращается в плоскости, перпендикулярной направлению $\mathbf{B}_0$ магнитного поля (рис 76). Благодаря взаимодействию магнитного момента μ_J и дополнительного магнитного поля $\mathbf{B}_1$ возникает момент сил

$$\mathbf{M}_1 = \mu_J \times \mathbf{B}_1, \qquad (40.3)$$

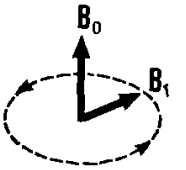
который стремится изменить угол между μ_J и $\mathbf{B}_0$. Пусть частота вращения ω дополнительного магнитного поля $\mathbf{B}_1$ совпадает с частотой прецессии ω_J атома ($\omega = \omega_J$) и вращение происходит в том же направлении, что и прецессия. Тогда очевидно, что взаимное расположение μ_J и $\mathbf{B}_1$ с

течением времени остается неизменным и благодаря этому момент силы M_1, стремящийся изменить угол между μ_J и B_0, действует в одном и том же направлении. Если вращение дополнительного магнитного поля и прецессия происходят в противоположных направлениях, то момент сил (40.3) половину времени стремится увеличить угол между μ_J и B_0, а половину времени стремится уменьшить его. В среднем никакого эффекта наблюдаться не будет То же самое справедливо, если направления вращений совпадают, но частоты не совпадают. В последнем случае, если разность частот невелика, определенный эффект будет наблюдаться, но он слабее, чем когда частоты совпадают.

Если в процессе прохождения однородного магнитного поля B_0 угол между магнитным моментом атомов и направлением магнитного поля изменяется, то траектория атомов в неоднородном поле магнита также изменяется. Следовательно, соответствующие атомы уже не попадут в приемник $П$ атомов Таким образом, если снять кривую зависимости тока атомов от частоты вращения дополнительного магнитного поля, то она будет иметь вид, показанный на рис. 77. Кривая имеет резонансный характер и обладает резко выраженным минимумом. Измерив частоту $\omega_{мин}$ вращающегося поля, соответствующего минимуму тока атомов, мы получаем частоту прецессии $\omega_J = \omega_{мин}$ атомов в однородном магнитном поле Затем по формуле (40.2) определяем гиромагнитное отношение:

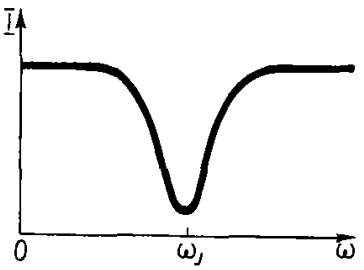
$$g_J = \omega_J/\omega_L = \omega_{мин}/\omega_L,\ \omega_L = eB_0/(2m_e) \qquad (40.4)$$

Вместо вращающегося дополнительного магнитного поля можно пользоваться линейно осциллирующим магнитным полем. Его можно представить как суперпозицию двух полей, вращающихся в противоположных направлениях (рис. 78). Компонента, направление вращения которой противоположно направлению прецессии атома, никакого действия на атом не производит. Другая компонента поля вращается в том же направлении, что и направление прецессии, и изменяет угол между магнитным моментом атома и направлением магнитного поля. Таким образом, линейно осциллирующее магнит-



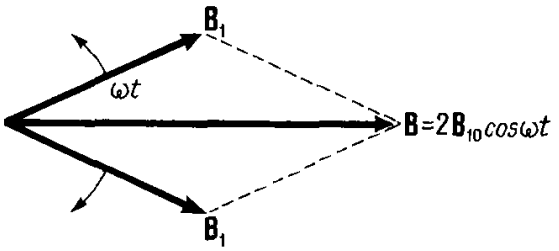
76

Вращающееся магнитное поле в области магнита C



77

Зависимость тока атомов от частоты вращающегося магнитного поля



78

Линейно осциллирующее поле как суперпозиция вращающихся полей

ное поле с этой точки зрения полностью эквивалентно вращающемуся полю.

В описанной картине изменения угла между магнитным моментом атома и индукцией магнитного поля мы пользовались классическими понятиями. При квантовом подходе этот процесс интерпретируется следующим образом. Дополнительное осциллирующее магнитное поле эквивалентно наличию квантов электромагнитного излучения $\hbar\omega$, где ω – частота осциллирующего поля. Эти кванты могут быть поглощены атомом, в результате чего в магнитном поле энергия атома

$$E_{\text{п}} = -\mu_J \cdot \mathrm{B} = -\mu_{Jz} B_0 \qquad (40\,5)$$

изменяется. Это изменение может произойти только в результате переориентировки атома в пространстве, т. е. при изменении проекции μ_{Jz} магнитного момента в магнитном поле. Аналогично, атом может излучить квант энергии $\hbar\omega$ и изменить свою ориентировку в магнитном поле. Изменение энергии при переориентировке атома

$$\Delta E_{\text{п}} = -B_0 \Delta\mu_{Jz} = -B_0 g_J \mu_{\text{B}} \Delta m_J. \qquad (40.6)$$

Правило отбора для квантового числа m_J.

$$\Delta m_J = 0, \pm 1. \qquad (40.7)$$

Поэтому формула (40.6) принимает вид

$$\Delta E_{\text{п}} = \begin{cases} g_J \omega_L \hbar, \\ 0, \\ -g_J \omega_L \hbar, \end{cases} \qquad (40\,8)$$

где

$$B_0 g_J \mu_{\text{B}} = g_J \omega_L \hbar. \qquad (40.9)$$

Очевидно, что поглощение и испускание атомами квантов наиболее интенсивно происходит в том случае, когда энергия квантов $\hbar\omega_{\text{мин}}$ дополнительного поля равна энергии возможной переориентировки атомов:

$$\Delta E = \hbar\omega_{\text{мин}}. \qquad (40.10)$$

Отсюда с учетом (40.8) находим условие резонанса:

$$\omega_{\text{мин}} = g_J \omega_L, \qquad (40\,11)$$

т. е. условие (40.4), которое в данном случае получено на основе квантовых представлений.

Резонансный метод позволяет с большой точностью определить гиромагнитное отношение g_J. Если из других опытов известно значение J, то магнитный момент

$$\mu_J = \mu_{\text{B}} g_J \sqrt{J(J+1)}. \qquad (40\,12)$$

Величина J может быть определена либо методом отклонения атомов в неоднородном магнитном поле, либо из оптических наблюдений (см. § 44).

Для вычисления значений орбитального и спинового моментов можно использовать формулу для множителя Ланде:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \qquad (40.13)$$

Величина S в (40.18) может быть определена по мультиплетности спектров (см. § 44) При известных g_J, J, S по формуле (40.13) вычисляется L. В

---

* Какой основной недостаток метода отклонения атомов в неоднородном магнитном поле? Благодаря чему в резонансном методе вместо вращающегося дополнительного магнитного поля можно пользоваться линейно осциллирующим магнитным полем?

результате этого известны все квантовые числа атома и спиновый, орбитальный и полный магнитные моменты атома.

Пример 40.1. Рассмотреть квантово-механическими методами поведение полного момента атома водорода в основном состоянии при прохождении магнитного поля между магнитами C (рис. 75), считая, что в плоскости XY действует пульсирующее магнитное поле $\mathbf{B}_\perp = B_{10}\cos(\omega t)$ (рис. 78).

Не ограничивая общности, можно считать, что пульсирующее поле коллинеарно оси X, т. е $\mathbf{B} = (B_{10}\cos(\omega t), 0, B_0)$. В основном состоянии атома водорода $j = {}^1/_2$, и, следовательно, его полный момент описывается операторами спина (36.5)–(36.7). При анализе поведения магнитного момента можно не учитывать движения атома как целого и при $j = {}^1/_2$ представить гамильтониан в виде (38.4), в котором

$$\mathbf{B}\cdot\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} B_0 & B_{10}\cos(\omega t) \\ B_{10}\cos(\omega t) & -B_0 \end{pmatrix} \tag{40 14}$$

Зависящее от времени уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\Psi(t)\rangle = \\ = \mu_B\begin{pmatrix} B_0 & B_{10}\cos(\omega t) \\ B_{10}\cos(\omega t) & -B_0 \end{pmatrix}|\Psi(t)\rangle, \tag{40.15}$$

где μ_B – магнетон Бора, $|\Psi(t)\rangle$ дается формулами (38.9) и (38.10). Отсюда

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_+}{\mathrm{d}t} = \mu_B B_0 a_+ + \mu_B B_{10}\cos(\omega t)a_-, \\ -\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_-}{\mathrm{d}t} = \mu_B B_{10}\cos(\omega t)a_+ - \mu_B B_0 a_- \tag{40 16}$$

Обозначив $\omega_0 = 2\mu_B B_0/\hbar$, $\omega_1 = 2\mu_B B_{10}/\hbar$ и переходя к новым независимым переменным

$$b_+ = a_+\exp(\imath\omega_0 t/2),\ b_- = a_-\exp(-\imath\omega_0 t/2), \tag{40.17}$$

вместо (40.16) получаем

$$\imath\mathrm{d}b_+/\mathrm{d}t = (\omega_1/2)\cos(\omega t)\exp(\imath\omega_0 t)b_-, \\ \imath\mathrm{d}b_-/\mathrm{d}t = (\omega_1/2)\cos(\omega t)\exp(-\imath\omega_0 t)b_+. \tag{40.18}$$

В произведениях $\cos(\omega t)\exp(\pm\imath\omega_0 t)$ члены с $\exp[\pm\imath(\omega+\omega_0)t]$ быстро осциллируют и вносят малый вклад в $\mathrm{d}b_\pm/\mathrm{d}t$. Ими можно пренебречь по сравнению с членами, в которые входят $\exp[\pm\imath(\omega-\omega_0)t]$. Поэтому с достаточно хорошим приближением уравнения (40 18) можно представить в виде

$$\imath\mathrm{d}b_+/\mathrm{d}t = (\omega_1/4)\exp[\imath(\omega_0-\omega)t]b_-, \\ \imath\mathrm{d}b_-/\mathrm{d}t = (\omega_1/4)\exp[-\imath(\omega_0-\omega)t]b_+. \tag{40.19}$$

Посредством перехода в (40.19) к уравнению второго порядка находим решение этой системы

$$b_+ = A_1\exp(\imath\omega_+ t) + A_2\exp(\imath\omega_- t), \\ b_- = -(4/\omega_1)[A_1\omega_+\exp(\imath\omega_+ t) + \\ + A_2\omega_-\exp(\imath\omega_- t)]\exp[\imath(\omega-\omega_0)t], \tag{40.20}$$

где A_1 и A_2 – постоянные интегрирования,

$$\omega_\pm = {}^1/_2\{(\omega_0-\omega)\pm \\ \pm[(\omega_0-\omega)^2+\omega_1^2/4]^{1/2}\}. \tag{40 21}$$

При начальных условиях $b_+(0) = 1$, $b_-(0) = 0$ из (40.20) находим

$$A_1 = \omega_-/(\omega_- - \omega_+),\ A_2 = -\omega_+/(\omega_- - \omega_+), \tag{40.22}$$

и, следовательно, вероятности $\mathscr{P}_+(t)$ и $\mathscr{P}_-(t)$ ориентировки момента атома в положительном и отрицательном направлениях оси Z даются выражениями

$$\mathscr{P}_+(t) = b_+^* b_+ = \cos^2(\Omega t/2) + \\ + (\omega_0-\omega)^2[(\omega_0-\omega)^2+\omega_1^2/4]^{-1}\sin^2(\Omega t/2), \tag{40.23}$$

$$\mathscr{P}_-(t) = b_-^* b_- = (\omega_1^2/4)[(\omega_0-\omega)^2 + \\ + \omega_1^2/4]^{-1}\sin^2(\Omega t/2),$$

где

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = [(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2/4]^{1/2} \qquad (40.24)$$

характеризует частоту изменений ориентации момента вдоль оси Z.

При $B_{10} \ll B_0$, $\omega_1 \ll \omega_0$ вероятность $\mathscr{P}_-(t)$ в максимуме существенно отлична от нуля лишь при $\omega \to \omega_0$ и достигает единицы при $\omega = \omega_0$. Видно, что энергия кванта поля при этом

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = 2\mu_B B_0 \qquad (40.25)$$

равна разности энергий между состояниями двухуровневой системы $(2J + 1 = 2)$ с полным моментом $J = {}^1/_2$. В общем случае при не равном нулю полном моменте атома имеется $2J + 1$ уровней энергии. Резонансы осуществляются при таких частотах осциллирующего поля, при которых энергия квантов поля равна разности энергий между различными энергетическими уровнями системы, как это было пояснено выше в рамках полуклассической картины взаимодействия магнитного момента с магнитным полем. Математически задача в этом случае сводится к решению системы $2J + 1$ уравнений.

Задачи

8.1. Магнитный момент атома, равный по модулю двум магнетонам Бора, направлен под углом 30° к индукции магнитного поля, по модулю равной 3 Тл. Найти энергию взаимодействия магнитного момента с полем.

8.2. Полное орбитальное квантовое число атома $L = 3$. Вычислить максимальную дополнительную энергию, которую приобретает атом в поле с индукцией 5 Тл.

8.3. Определить максимальный и минимальный углы между орбитальными моментами импульса двух электронов, у которых $l_1 = 2$ и $l_2 = 3$.

8.4. Чему равны квантовые числа J полного момента импульса электрона и соответствующие модули полного момента импульса?

8.5. Чему равны множители Ланде для атомов с одним валентным электроном, у которых $L = 0$, 1, 2?

8.6. Чему равен эффективный магнитный момент атома, у которого $L = 2$, $J = {}^3/_2$, $S = {}^1/_2$?

8.7. В опыте Штерна - Герлаха узкий пучок атомов серебра, находящихся в нормальном состоянии, проходит со скоростью $v = 1000$ м/с сильно неоднородное магнитное поле протяженностью $a = 4\ 10^{-2}$ м и падает на пластину, расположенную на расстоянии 10^{-1} м от места выхода пучка из магнитного поля. Расщепление при этом равно 1 мм. Определить градиент магнитного поля.

8.8. Найдите энергию и момент импульса электрона в атоме водорода в состояниях $3p$ и $4p$.

8.9. Определить орбитальный магнитный момент, создаваемый электроном, движущимся в плоскости, перпендикулярной индукции однородного магнитного поля 0,2 Тл, если кинетическая энергия электрона 15 кэВ.

8.10. Найти макисмальную энергию орбитального магнитного момента электрона в состоянии $4p$, находящегося в магнитном поле с индукцией 0,25 Тл.

8.11. Чему равен орбитальный момент импульса протона (квантовое число l) с энергией 5 эВ, движущегося в плоскости, перпендикулярной индукции однородного магнитного поля 6,3 мТл?

8.12. Выразить проекцию спина на плоскость XY через квантовые числа s и m_s.

8.13. Найти угол между спиновым и орбитальным моментами электрона в $3d$-состоянии.

8.14. Найти разность энергий двух состояний $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$ в атоме водорода.

Ответы

8.1. $3 \cdot 10^{-6}$ эВ. **8.2.** 0,87 10^{-4} эВ. **8.3.** 160°; 45°. **8.4.** 7/2, 5/2, $\hbar\sqrt{63/2}$; $\hbar\sqrt{35/2}$. **8.5.** $g_J(L = 0) = 2$; $g_J(L = 1) = 2/3$, 4/3, $g_J(L = 2) = 4/5$, 6/5. **8.6.** $2\sqrt{15}\ \mu_B/5$. **8.7.** 2 10^3 Тл/м. **8.8.** 1,51 эВ, 1,48 10^{-34} Дж с, 0,85 эВ, 1,48 10^{-34} Дж с. **8.9.** 1,2 10^{-14} А·м^2. **8.10.** 3,28 10^{-24} Дж. **8.11.** $l \approx 10^{26}$. **8.12.** $\hbar[s(s+1) - m_s]^{1/2}$. **8.13.** 135°. **8.14.** 2,23 10^{-6} эВ.

9

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Точное решение уравнения Шредингера в большинстве случаев в аналитическом виде невозможно Теория возмущений является важнейшим методом приближенного решения уравнения Шредингера.

41

Стационарная теория возмущений в случае невырожденных собственных значений

42

Стационарная теория возмущений в случае вырожденных собственных значений

43

Нестационарная теория возмущений

41. Стационарная теория возмущений в случае невырожденных собственных значений

Излагается метод получения приближенных собственных значений не зависящего от времени оператора Гамильтона и соответствующих собственных функций в случае невырожденных собственных значений

Постановка задачи. Уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением, сложность решения которого зависит от вида потенциальной энергии и от числа измерений пространства, в котором решается задача. В большинстве случаев решение уравнения – сложная математическая задача, которая не может быть выполнена с помощью изученных в математике функций. Поэтому часто приходится применять приближенные методы решения задач, т. е. находить собственные значения и собственные функции не точно, а приближенно Главнейшим из приближенных методов решения квантово-механических задач является теория возмущений.

Оператор возмущения. Представим оператор Гамильтона системы в виде суммы двух операторов:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \tag{41.1}$$

причем точное решение задачи для оператора Гамильтона $\hat{H}^{(0)}$ предполагается известным, т. е. известны собственные функции и собственные значения уравнения:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}. \tag{41.2}$$

Если бы оператор $\hat{V}$ в (41.1) был равен нулю, то решение задачи свелось бы к уравнению (41.2). Однако в действительности оператор не равен нулю и необходимо решить уравнение

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{V})\Psi = E\Psi \tag{41 3}$$

Теория возмущений позволяет сделать это приближенно в предположении «малости» оператора V, который называется *возмущением*. Математический критерий «малости» оператора $\hat{V}$ будет выяснен в дальнейшем По смыслу задачи ясно, что этот оператор можно считать «малым» в том случае, когда собственные значения уравнения (41.3) мало отличаются от собственных значений уравнения (41 2) и собственные функции уравнения (41.3) во всех точках пространства мало отличаются от соответствующих собственных функций уравнения (41.2). Таким образом, задача теории возмущений состоит в том, чтобы исходя из известных собственных значений и собственных функций уравнения (41.2) найти с определенной степенью точности собственные значения и собственные функции уравнения (41.3)

В этом параграфе рассмотрен случай, когда собственные значения уравнения (41 2) являются невырожденными и гамильтониан не зависит от времени.

Вычисление поправок к собственным функциям и собственным значениям. Будем искать ту собственную функцию и собственное значение уравнения (41.3), которые при $\hat{V} = 0$ переходят в собственную функцию $\Psi_m^{(0)}$ и собственное значение $E_m^{(0)}$ невозмущенного уравнения (41.2). Обозначим эти искомые собственные функции и собственные значения Ψ_m и E_m. Разложим искомую собственную функцию Ψ_m по собственным функциям $\Psi_n^{(0)}$ невозмущенного уравнения (41 2):

$$\Psi_m = \sum_n C_n \Psi_n^{(0)} \tag{41 4}$$

Подставляя это разложение в уравнение (41.3), находим

$$\sum_n (E_m - \hat{H}^{(0)}) C_n \Psi_n^{(0)} = \sum_n \hat{V} C_n \Psi_n^{(0)}. \tag{41 5}$$

Умножая обе части (41 5) на $\Psi_k^{(0)*}$ и интегрируя по всему пространству с учетом ортонормированности собственных функций, получаем

$$C_k(E_m - E_k^{(0)}) = \sum_n V_{kn} C_n, \qquad (41\ 6а)$$

где

$$V_{kn} = \int \Psi_k^{(0)*} \hat{V} \Psi_n^{(0)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \qquad (41.6б)$$

– матричные элементы оператора возмущения, вычисленные с помощью невозмущенных функций.

Представим искомые величины E_m и C_n в виде разложений в ряд

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \ldots, \qquad (41\ 7)$$

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \ldots, \qquad (41.8)$$

считая $E_m^{(1)}$ и $C_n^{(1)}$ величинами того же порядка малости, что и матричные элементы возмущения; $E_m^{(p)}$ и $C_n^{(p)}$ считаются величинами p-го порядка малости относительно матричных элементов возмущения.

Подставляя разложения (41.7) и (41.8) в (41.6) и приравнивая между собой величины одного и того же порядка малости, получаем

$$C_k^{(0)}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0, \qquad (41.9а)$$

$$C_k^{(0)} E_m^{(1)} + C_k^{(1)} E_m^{(0)} - C_k^{(1)} E_k^{(0)} = \sum_n V_{kn} C_n^{(0)}, \qquad (41.9б)$$

$$C_k^{(0)} E_m^{(2)} + C_k^{(1)} E_m^{(1)} + C_k^{(2)} E_m^{(0)} - C_k^{(2)} E_k^{(0)} = \sum_n V_{kn} C_n^{(1)}, \qquad (41.9в)$$

. . . . . .

Эта система уравнений может быть решена методом последовательных приближений. Решение уравнения (41.9а):

$$C_k^{(0)} = \delta_{km}, \; E_m^{(0)} = E_m^{(0)}. \qquad (41\ 10)$$

Подставляя (41.10) в (41.9б), получаем

$$\delta_{km} E_m^{(1)} + C_k^{(1)}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = V_{km} \qquad (41.11)$$

При $k = m$ из (41.11) находим первую поправку к собственной энергии:

$$E_m^{(1)} = V_{mm}, \qquad (41\ 12)$$

а при $k \neq m$ – коэффициенты

$$C_k^{(1)} = V_{km}/(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}). \qquad (41.13)$$

Коэффициент $C_m^{(1)}$ этой формулой не определяется. Он может быть найден из условия нормировки, имеющего с точностью до величин первого порядка малости следующий вид:

$$\int |\Psi_m^{(0)} + \Psi_m^{(1)}|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 + C_m^{(1)} + C_m^{(1)*} = 1, \qquad (41.14)$$

т. е.

$$C_m^{(1)} + C_m^{(1)*} = 0. \qquad (41.15)$$

При выводе (41.14) принято во внимание, что если коэффициенты C_n в разложении (41.4) выразить в виде рядов (41.8), то искомая функция

$$\Psi_m = \sum_{i=0}^{\infty} \Psi_m^{(i)},$$

где

$$\Psi_m^{(i)} = \sum_n C_n^{(i)} \Psi_n^{(0)}$$

– поправка i-го порядка малости к искомой волновой функции Мнимая часть в коэффициенте определяет фазу волновой функции. Фаза волновой функции несущественна. Не ограничивая общности, эту мнимую часть можно считать равной нулю, а из (41.15) следует

$$C_m^{(1)} = 0 \qquad (41\ 16)$$

С учетом (41.13) поправка к волновой функции в первом приближении может быть представлена в виде

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_n{}' \frac{V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)}, \qquad (41\ 17)$$

где штрих означает, что в этой сумме член с $n = m$ отсутствует. Очевидно, что требование «малости» возмущения имеет вид

$$|V_{nm}| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|, \qquad (41\,18)$$

т. е матричные элементы энергии возмущения должны быть малыми по сравнению с разностями соответствующих невозмущенных уровней энергии. Следующая поправка к собственному значению энергии находится в результате решения уравнения (41.9в). Подставив в это уравнение величины нулевого и первого порядков из (41.10), (41.12) и (41.13), получаем

$$\delta_{km} E_m^{(2)} + \frac{V_{km} V_{mm}(1 - \delta_{km})}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} + \\ + C_k^{(2)}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = \sum_n{}' \frac{V_{kn} V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \qquad (41.19)$$

где член $1 - \delta_{km}$ учитывает условие (41 16). Отсюда находим

$$E_m^{(2)} = \sum_n{}' \frac{V_{mn} V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (k = m), \qquad (41.20)$$

где штрих у знака суммы означает, что член с $n = m$ в этой сумме отсутствует. Следует отметить, что поправка второго приближения к энергии нормального состояния всегда отрицательна. Это видно из формулы (41 20), поскольку в случае основного состояния $E_m^{(0)}$ является минимальной энергией и все члены в сумме отрицательны.

При $k \neq m$ из формулы (41.19) получаются выражения для $C_k^{(2)}$, а с их помощью – выражения для собственных функций с точностью до величин второго порядка малости. Тогда

$$C_k^{(2)} = -\frac{V_{mn} V_{km}}{(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \\ + \sum_n{}' \frac{V_{kn} V_{nm}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})} \\ (k \neq m,\ n \neq m). \qquad (41.21)$$

Выписанные выше формулы без труда обобщаются на случай непрерывного спектра собственных значений: вместо сумм в соответствующих формулах следует понимать интегралы по значениям энергии непрерывного спектра. Если спектр собственных значений частично дискретен, частично непрерывен, то в соответствующих формулах имеется сумма по дискретному спектру энергии, а интеграл – по непрерывному спектру энергии. Например, вместо (41.17) получается формула

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_n{}' \frac{V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)} + \\ + \int \frac{V_{\nu m}}{E_m^{(0)} - E_\nu^{(0)}} \Psi_\nu^{(0)} d\nu, \qquad (41.22)$$

где ν – совокупность величин, полностью определяющих состояние, E_ν – собственное значение энергии состояния, характеризуемого совокупностью величин ν; $E_\nu^{(0)}$ принадлежит непрерывному спектру собственных значений, $\Psi_\nu^{(0)}$ – соответствующая волновая функция непрерывного спектра собственных значений.

Пример 41.1. Рассмотреть в первом (борновском) приближении упругое рассеяние заряженной частицы при столкновении с неподвижным силовым центром.

Постановка задачи в теории столкновений. Если параллельный пучок частиц, например электронов, падает на некоторую частицу, например атом, то в результате взаимодействия с этим атомом частицы пучка могут, во-первых, изменить направление своего движения и, во-вторых, претерпеть изменение энергии. Если столкновение произошло без изменения энергии сталкивающихся частиц, то говорят об упругом столкновении (рассеянии). Столкновение с изменением энергии сталкивающихся частиц называется *неупругим*.

В опыте измеряется число частиц, рассеиваемых в единицу времени в телесный угол $d\Omega$ в направлении, составляющем угол θ с первоначальным направлением движения частиц (см. рис 47) Если ось Z сферической системы координат направить вдоль первоначального направления движения рассеиваемых частиц, а начало координат совместить с рассеивающим центром, то направление движения частиц после рассеивания может быть охарактеризовано полярным углом θ и азимутальным углом φ Пусть число частиц, рассеянных в указанный угол в единицу времени с потерей энергии ε, равно dN_ε. Это число, очевидно, пропорционально числу N частиц, падающих в единицу времени на единицу площади в первоначальном потоке, и пропорционально телесному углу $d\Omega$. Таким образом,

$$d\sigma_\varepsilon = dN_\varepsilon/dN = q(\varepsilon, \theta, \varphi)d\Omega, \qquad (41\,23)$$

где $q(\varepsilon, \theta, \varphi)$ – коэффициент пропорциональности, $d\sigma_\varepsilon$ имеет размерность площади и называется *дифференциальным эффективным сечением для неупругого рассеяния в угол* $d\Omega$ *с потерей энергии* ε. Величина

$$\sigma_\varepsilon = \int dN_\varepsilon/N = N_\varepsilon/N = \int q(\varepsilon, \theta, \varphi)d\Omega, \qquad (41.24)$$

где интеграл взят по полному телесному углу, называется *полным эффективным сечением неупругого рассеяния с потерей энергии* ε. Очевидно, что

$$N_\varepsilon = N\sigma_\varepsilon \qquad (41.25)$$

– число частиц, отнесенных к единице времени, которые при столкновении потеряли энергию ε [концентрация частиц первоначального потока равна $N = N$ частиц/(м$^2 \cdot$ с)].

Таким образом, задачей теории столкновений является вычисление дифференциального эффективного сечения, знание которого позволяет полностью характеризовать распределение рассеянных частиц по углам и энергиям.

Борновское приближение. Рассмотрим упругое рассеяние, когда в результате столкновения энергия частиц не изменяется В этом случае можно не принимать во внимание внутреннюю структуру атома и считать его точечным силовым центром, в поле которого происходит движение рассеиваемых частиц. Пусть это поле является сферически-симметричным. Обозначим $E_п(r)$ потенциальную энергию рассеиваемой частицы в поле рассеивающего центра. Уравнение Шредингера в этом случае

$$[\hat{p}^2/(2m) + E_п(r)]\Psi = E\Psi. \qquad (41.26)$$

Потенциальная энергия $E_п(r)$ определена с точностью до произвольной постоянной. Эту произвольную постоянную можно выбрать так, чтобы на бесконечности потенциальная энергия обращалась в нуль ($E_п(\infty) = 0$). Частица после рассеяния уходит на бесконечность лишь в том случае, когда ее полная энергия больше нуля. Таким образом, при решении уравнения (41.26) нас интересует случай $E > 0$. Обозначив

$$k^2 = 2mE/\hbar^2, \quad V(r) = 2mE_п(r)/\hbar^2, \qquad (41\,27)$$

где m – масса рассеиваемой частицы, можно уравнение (41.26) записать в виде

$$\nabla^2\Psi + k^2\Psi = V(r)\Psi. \qquad (41.28)$$

После рассеяния, удалившись на достаточно большое расстояние от рассеивающего центра, рассеиваемые частицы движутся как свободные вдоль радиусов, проведенных от рассеивающего центра. Поэтому после рассеивания движение частиц описывается расходящейся волной. Падаю-

щие частицы до рассеяния, очевидно, описываются плоской волной. Следовательно, интересующее нас решение уравнения (41 28) является суперпозицией падающей плоской волны Ψ_0 и рассеянной волны Φ:

$$\Psi = \Psi_0 + \Phi \qquad (41\ 29)$$

Выбирая ось Z системы координат в направлении движения потока частиц до рассеивания, можно функцию Ψ_0 представить в виде

$$\Psi_0 = L^{-3/2} e^{ikz}, \qquad (41\ 30)$$

где L–размер куба периодичности, который удобно выбрать равным $L = 1$м. При такой нормировке поток падающих частиц на основании (25.21а) равен

$$N = j_z/e = p/m = v(\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}). \qquad (41\ 31)$$

На больших расстояниях r от рассеивающего центра функция Φ имеет вид сферической расходящейся волны:

$$\Phi_{r\to\infty}(r, \theta) = A(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}, \qquad (41\ 32)$$

где $A(\theta)$–амплитуда рассеянной волны, которая из-за центральной симметрии рассеивающего поля не зависит от угла φ. Ток рассеянных частиц на основании формулы (25.21а) равен

$$j_r = \frac{ie\hbar}{2m}\left(\Phi\frac{\partial\Phi^*}{\partial r} - \Phi^*\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right) = \frac{ev|A(\theta)|^2}{r^2}, \qquad (41\ 33)$$

и, следовательно, число частиц, рассеиваемых в единицу времени в телесный угол $d\Omega$,

$$dN = (j_r/e)r^2 d\Omega = v|A(\theta)|^2 d\Omega. \qquad (41.34)$$

Поэтому на основании (41.23) и (41.31) имеем

$$d\sigma(\theta) = q(\theta)d\Omega = dN/N = |A(\theta)|^2 d\Omega. \qquad (41.35)$$

Таким образом, для нахождения дифференциального эффективного сечения необходимо вычислить амплитуду рассеянной волны. В борновском приближении эта амплитуда вычисляется с помощью теории возмущений, когда в качестве возмущения берется потенциальная энергия рассеиваемой частицы в поле рассеивающего центра. Подставляя (41.29) в (41.28) и пренебрегая $V\Phi$ как величиной второго порядка малости, получаем для определения Φ уравнение

$$\nabla^2\Phi + k^2\Phi = V\Psi_0. \qquad (41\ 36)$$

Его решение хорошо известно из курса дифференциальных уравнений:

$$\Phi(r) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{V(\mathbf{r}')\Psi_0(\mathbf{r}')e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}dx'dy'dz', \qquad (41\ 37)$$

где $dx'dy'dz'$–элемент объема интегрирования, радиус-вектор которого $\mathbf{r}'$. В этом решении автоматически учтены только расходящиеся волны.

Для нахождения амплитуды $A(\theta)$ надо получить для $\Phi(\mathbf{r})$ асимптотическое выражение при больших значениях r. Обозначим $\mathbf{n}_0$ единичный вектор в направлении оси Z, а $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$–единичный вектор в направлении движения частицы после рассеяния (см. рис. 47). Тогда

$$|\mathbf{r}'-\mathbf{r}| = \sqrt{(\mathbf{r}'-\mathbf{r})^2} = (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r}\,\mathbf{r}')^{1/2}.$$

Поэтому для $r \gg r'$

$$|\mathbf{r}'-\mathbf{r}| \approx r - \mathbf{n}\cdot\mathbf{r}' + \ldots, \qquad (41.38)$$

где многоточием обозначены члены порядка r'/r и выше. Подставляя (41 38) в (41.37) и пренебрегая в знаменателе $\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}'$ по сравнению с r, получаем при больших r

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\int e^{ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'}V(\mathbf{r}')dx'dy'dz', \qquad (41.39)$$

где учтено значение $\Psi_0(\mathbf{r})$ по (41.30) и принято во внимание, что $z' = \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}_0$. Сравнение (41.39) с (41.32) показывает, что

$$A(\theta) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{ik(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})\,\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\,dx'dy'dz'. \quad (41.40)$$

Удобно ввести обозначение

$$\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}),\ |\mathbf{K}| = K = k|\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}| = 2k\sin(\theta/2). \quad (41.41)$$

Тогда (41.40) с учетом (41.27) можно записать в виде

$$A(\theta) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int e^{i\mathbf{K}\,\mathbf{r}'} E_{\text{п}}(\mathbf{r}')\,dx'dy'dz' \quad (41.42)$$

На основании (41.35) дифференциальное эффективное сечение равно

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = q(\theta) = \frac{1}{16\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \times \left|\int e^{i\mathbf{K}\,\mathbf{r}'} E_{\text{п}}(\mathbf{r}')\cdot dx'dy'dz'\right|^2 \quad (41.43)$$

Не вдаваясь в подробности условий применимости приближения Борна, отметим лишь, что это приближение всегда пригодно при достаточно большой энергии рассеиваемых частиц

Формула Резерфорда. Приближение Борна можно использовать для нахождения рассеяния частиц кулоновским центром (см. §14). Потенциальная энергия α-частица, заряд которой $2e$, в поле ядра номера Z имеет вид

$$E_{\text{п}}(r) = 2Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r) \quad (41.44)$$

Подставляя (41.44) в (41.42), находим

$$A(\theta) = -\frac{m_1 Ze^2}{4\pi^2\varepsilon_0\hbar^2}\int\frac{e^{i\mathbf{K}\,\mathbf{r}'}}{r'}dx'dy'dz', \quad (41\,45)$$

где m_1 – масса α – частицы. Для вычисления этого интеграла ось Z сферической системы координат направим вдоль вектора K Тогда

$$I = \int\frac{e^{i\mathbf{K}\,\mathbf{r}'}}{r'}dx'dy'dz' = \int_0^\infty dr'r'^2\int_0^{2\pi}d\varphi'\int_0^\pi \sin\theta'd\theta'\frac{e^{iKr'\cos\theta}}{r'}, \quad (41.46)$$

где θ' – угол между $\mathbf{K}$ и $\mathbf{r}'$. Интегрируя (42.46) по φ' и по углу θ', находим

$$I = (4\pi/K)\int_0^\infty \sin(Kr')dr'. \quad (41.47)$$

Этот интеграл не является сходящимся в обычном смысле. Однако его можно представить как предел другого интеграла, сходящегося в обычном смысле, с помощью формулы

$$\int_0^\infty \sin(Kr')dr' = \lim_{\alpha\to 0}\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin(Kr')dr'. \quad (41.48)$$

Интеграл, стоящий в правой части равенства (41.48), легко вычисляется с помощью интегрирования по частям:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin(Kr')dr' = K/(\alpha^2 + K^2). \quad (41.49)$$

Поэтому из (41.47) с учетом (41.48) и (41.49) окончательно получаем

$$I = 4\pi/K^2. \quad (41.50)$$

Следовательно,

$$A(\theta) = -\frac{m_1 Ze^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\frac{1}{K^2}. \quad (41.51)$$

Принимая во внимание, что

$$K^2 = 4k^2\sin^2(\theta/2) = (4m_1^2v^2/\hbar^2)\sin^2(\theta/2), \quad (41.52)$$

на основании (41.43) находим

$$q(\theta) = |A(\theta)|^2 = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_1 v^2}\right)^2\frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (41.53)$$

Итак, если в падающем потоке в единицу времени на единицу поверхности падает N частиц, то дифференциаль-

ное сечение рассеяния в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$

$$d\sigma = \frac{dN}{N} = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_1 v^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (41.54)$$

что совпадает с формулой (14.7), полученной по классической теории. Таким образом, первое борновское приближение для рассеяния на неподвижном кулоновском центре дает результат, совпадающий с результатом классической теории.

Пример 41.2. Пространственный ротатор с моментом инерции J и электрическим дипольным моментом $\mathbf{p}$ помещен в однородное электрическое поле $\mathscr{E}$. Рассматривая электрическое поле $\mathscr{E}$ как возмущение, вычислить первую неисчезающую поправку к основному энергетическому уровню ротатора.

Направляя полярную ось Z сферической системы координат вдоль вектора $\mathscr{E}$, можно энергию возмущения записать в виде $V = -\mathbf{p}\cdot\vec{\mathscr{E}} = -p\mathscr{E}\cos\theta$. Волновые функции пространственного ротатора и собственные значения энергии определяются формулами (28.16) и (28.22). В частности, для основного состояния

$$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}, \quad E_0^{(0)} = 0$$

Первая поправка к энергии находится по формуле (41.12):

$$E_0^{(1)} = V_{00}^{00} = \int Y_0^{0*} V Y_0^{(0)} dx dy dz = 0.$$

Поэтому надо вычислить вторую поправку по формуле (41.20). Прежде всего учтем, что матричные элементы энергии возмущения между основным невозмущенным состоянием и другими невозмущенными состояниями равны

$$V_{lm}^{00} = V_{00}^{lm} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_0^{(0)*} V Y_l^{(m)} \sin\theta d\theta d\varphi =$$

$$= -(p\mathscr{E}/\sqrt{3})\delta_{l1}\delta_{m0},$$

где использовано условие ортонормированности для шаровых функций. Отсюда по формуле (41.20) находим

$$E_0^{(2)} = \sum_l{}' \sum_m \frac{|V_{lm}^{00}|^2}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}} = \frac{|V_{10}^{00}|^2}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} =$$

$$= -\frac{(p\mathscr{E})^2}{3\hbar^2} J.$$

42. Стационарная теория возмущений в случае вырожденных собственных значений

Излагается метод получения приближенных собственных значений не зависящего от времени оператора Гамильтона и соответствующих собственных функций в случае вырожденных собственных значений

Ортогонализация собственных функций, принадлежащих вырожденному собственному значению. В случае вырожденных собственных значений поправка вычисляется к собственному значению, которому принадлежит не одна собственная функция, а несколько. Как известно, собственные функции, принадлежащие одному и тому же вырожденному собственному значению, вообще говоря, не ортогональны друг другу. Однако всегда можно выбрать ортогональные функции с помощью процесса ортогонализации.

Пусть функции $\Psi_{m\beta_1}^{(0)}, \Psi_{m\beta_2}^{(0)}, \ldots, \Psi_{m\beta_l}^{(0)}$ принадлежат вырожденному собственному значению $E_m^{(0)}$ и не ортогональны между собой. Очевидно, что любая линейная комбинация этих собственных функций

$$\Psi_{m\alpha_j}^{(0)} = \sum_{\beta_i} a_{\alpha_j\beta_i} \Psi_{m\beta_i}^{(0)} \quad (42.1)$$

является также собственной функцией, принадлежащей тому же собственному значению $E_m^{(0)}$. Коэффи-

циенты $a_{\alpha_j\beta_i}$ в формуле (42.1) могут быть выбраны так, что функции $\Psi^{(0)}_{m\alpha_j}$ будут ортонормированными. Если записать условие ортонормированности функций $\Psi^{(0)}_{m\alpha_j}$, то число уравнений относительно коэффициентов $a_{\alpha_j\beta_i}$ получается меньше, чем число коэффициентов. Следовательно, этим уравнениям можно всегда удовлетворить, построив тем самым ортонормированные собственные функции $\Psi^{(0)}_{m\alpha_j}$. Поэтому при вычислениях можно всегда предполагать, что собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению, ортонормированы.

Рассмотрим ортогонализацию в случае двукратного вырождения. Пусть неортогональными собственными функциями, принадлежащими одному и тому же собственному значению, будут функции Ψ_{β_1} и Ψ_{β_2} (они нормированы на 1). В соответствии с формулой (42.1) можно написать для искомых ортогонализированных функций следующие выражения:

$$\Psi_{\alpha_1} = a_{\alpha_1\beta_1}\Psi_{\beta_1} + a_{\alpha_1\beta_2}\Psi_{\beta_2},$$
$$\Psi_{\alpha_2} = a_{\alpha_2\beta_2}\Psi_{\beta_1} + a_{\alpha_2\beta_2}\Psi_{\beta_2}.$$

Пользуясь тем, что число условий, налагаемых на функции в процессе ортогонализации, меньше числа коэффициентов, имеющихся в нашем распоряжении, можно положить $a_{\alpha_1\beta_1} = 1$, $a_{\alpha_1\beta_2} = 0$, т. е. принять $\Psi_{\alpha_1} = \Psi_{\beta_1}$. Тогда условие ортогональности функций Ψ_{α_1} и Ψ_{α_2} дает уравнение

$$\int\Psi^*_{\alpha_1}\Psi_{\alpha_2}\,dx\,dy\,dz = a_{\alpha_2\beta_1} + a_{\alpha_2\beta_2}\int\Psi^*_{\beta_1}\Psi_{\beta_2}\,dx\,dy\,dz = 0,$$

из которого следует, что $a_{\alpha_2\beta_1} = -Ca_{\alpha_2\beta_2}$, где $C = \int\Psi^*_{\beta_1}\Psi_{\beta_2}\,dx\,dy\,dz$. Поэтому

$$\Psi_{\alpha_2} = a_{\alpha_2\beta_2}(-C\Psi_{\beta_1} + \Psi_{\beta_2}),$$

а последний неизвестный коэффициент $a_{\alpha_2\beta_2}$ определяется из условия нормировки функции Ψ_{α_2}:

$$\int\Psi^*_{\alpha_2}\Psi_{\alpha_2}\,dx\,dy\,dz = 1$$

Снятие вырождения. Пусть собственное значение $E^{(0)}_m$ вырождено. Обозначим

$$\Psi^{(0)}_{m\alpha_1}\Psi^{(0)}_{m\alpha_2}\quad\Psi^{(0)}_{m\alpha_i} \tag{42.2}$$

ортогонализированные собственные функции, принадлежащие этому собственному значению. В разложении (41.4) каждый член, соответствующий вырожденному значению, заменяется суммой членов по всем волновым функциям, принадлежащим этому собственному значению. Например, вместо члена $n = m$, согласно (42.2), имеется сумма членов:

$$C_{m\alpha_1}\Psi^{(0)}_{m\alpha_1} + C_{m\alpha_2}\Psi^{(0)}_{m\alpha_2} + \quad + C_{m\alpha_i}\Psi^{(0)}_{m\alpha_i}. \tag{42.3}$$

Уравнения (41.9а, 41.9б) приобретают следующий вид:

$$C^{(0)}_{m\alpha_j}(E^{(0)}_m - E^{(0)}_m) = 0,$$
$$C^{(0)}_k(E^{(0)}_m - E^{(0)}_k) = 0, \tag{42.4}$$
$$C^{(0)}_{m\alpha_j}E^{(1)}_m + C^{(1)}_{m\alpha_j}E^{(0)}_m -$$
$$- C^{(1)}_{m\alpha_j}E^{(0)}_m = \sum_{n,\alpha_i} V_{m\alpha_j,n\alpha_i}C^{(0)}_{n\alpha_i}. \tag{42.5}$$

Из (42.4) получаем

$$C^{(0)}_{m\alpha_j} = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots j), \tag{42.6}$$
$$C^{(0)}_k = 0 \quad (n = m).$$

Следовательно, вместо (42.5) находим систему уравнений:

$$C^{(0)}_{m\alpha_j}E^{(1)}_m = \sum_{k=1}^{i} V_{m\alpha_j,m\alpha_k}C^{(0)}_{m\alpha_k} \tag{42.7}$$

Эта система уравнений относительно коэффициентов $C^{(0)}_{m\alpha_j}$ имеет нетривиальное решение, если ее определитель равен нулю. При записи определителя одинаковые у всех вели-

чин индексы m для упрощения отбрасываем:

$$\begin{vmatrix} V_{\alpha_1\alpha_1} - E^{(1)} & V_{\alpha_1\alpha_2} & \dots & V_{\alpha_1\alpha_i} \\ V_{\alpha_2\alpha_1} & V_{\alpha_2\alpha_2} - E^{(1)} & & V_{\alpha_2\alpha_i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V_{\alpha_i\alpha_1} & V_{\alpha_i\alpha_2} & \dots & V_{\alpha_i\alpha_i} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{42.8}$$

Это уравнение i-й степени относительно $E^{(1)}$. Решив его, найдем i, вообще говоря, различных поправок к собственной энергии:

$$E_m^{(1)} = E_{m1}^{(1)}, \quad E_{m2}^{(1)}, \dots, E_{mi}^{(1)}. \tag{42.9}$$

Поскольку возмущение V предполагается малым, $E_{mi}^{(1)}$ малы. Таким образом, вместо одного вырожденного значения энергии получается ряд близких уровней энергии:
при наложении возмущения вырожденный уровень энергии $E_m^{(0)}$ расщепляется на ряд близких уровней,
определенных в первом приближении формулой

$$E_{mj} = E_m^{(0)} + E_{mj}^{(1)} \quad (j = 1, 2, \dots, i). \tag{42.10}$$

Это означает, что вырождение снимается.

Снятие вырождения может быть как полным, так и частичным

В последнем случае вырождение после наложения возмущения остается, но имеет меньшую кратность, чем первоначальное.

Каждому значению $E_{mj}^{(1)}$ ($j = 1, 2, \dots, i$) уравнения (42.8) соответствует решение $(C^{(0)}_{m\alpha_1(j)}, C^{(0)}_{m\alpha_2(j)}, \dots, C^{(0)}_{m\alpha_i(j)})$ уравнения (42.7). Найдя i решений этого уравнения, получим i собственных функций нулевого приближения с учетом возмущения Каждому уровню энергии E_{mj} ($j = 1, 2, \dots, j$) соответствует в этом приближении собственная функция

$$\Psi_{mj}^{(0)} = C^{(0)}_{m\alpha_1(j)}\Psi^{(0)}_{m\alpha_1} + C^{(0)}_{m\alpha_2(j)}\Psi^{(0)}_{m\alpha_2} + \dots + C^{(0)}_{m\alpha_i(j)}\Psi^{(0)}_{m\alpha_i}. \tag{42.11}$$

Может случиться, что матричные элементы переходов $V_{m\alpha_i, m\alpha_j}$ между состояниями одной и той же энергии равны нулю Тогда поправка первого порядка $E_m^{(1)}$ к энергии равна нулю и необходимо вычислить поправку второго приближения. В этом случае уравнение (42.4) и его решение (42.6) остаются без изменения, но вместо (42.5) надо взять уравнение второго приближения (41 9в). Для рассматриваемых коэффициентов $C^{(0)}_{m\alpha_j}$ оно имеет вид

$$C^{(0)}_{m\alpha_j} E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m}{}' V_{m\alpha_j, n\alpha_i} C^{(1)}_{n\alpha_i}, \tag{42.12}$$

причем в сумме отсутствуют члены, соответствующие рассматриваемому вырожденному уровню энергии, поскольку соответствующие величины $V_{m\alpha_j, m\alpha_i}$ равны по условию нулю. С другой стороны, уравнение (41.9б) для членов $C_k^{(1)}$ при $k \neq m$ имеет вид

$$C_k^{(1)}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = \sum_n V_{kn} C_n^{(0)} = \sum_{\alpha_j} V_{k, m\alpha_j} C^{(0)}_{m\alpha_j}, \tag{42.13}$$

где $C_n^{(0)}$ при $n \neq m$ обращается в нуль. Следовательно,

$$C_k^{(1)} = \sum_{\alpha_j} \frac{V_{k, m\alpha_j}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} C_{m\alpha_j}, \tag{42.14}$$

поэтому уравнение (42.12) принимает вид

$$C^{(0)}_{m\alpha_j} E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} V_{m\alpha_j, n} \sum_{\alpha_j} \frac{V_{n, m\alpha_j}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} C^{(0)}_{m\alpha_j}. \tag{42.15}$$

Приравнивая определитель из коэффициентов при $C_{m\alpha_j}$ в (42.15) к нулю, получаем уравнение для определения второй поправки $E_m^{(2)}$:

$$\left| \sum_{n \neq m} \frac{V_{m\alpha_j, n} V_{n, m\alpha_i}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_m^{(2)} \delta_{\alpha_i \alpha_j} \right| = 0 \qquad (42.16)$$

Решения этого уравнения дают поправки к невозмущенным уровням энергии и приводят к снятию вырождения, если поправки $E_m^{(1)}$ первого приближения равны нулю.

43. Нестационарная теория возмущений

Излагается метод нахождения волновых функций зависящего от времени уравнения Шредингера, когда оператор Гамильтона явно зависит от времени

Постановка задачи. В стационарной теории возмущений рассматривается постоянно существующее возмущение. Нестационарная теория возмущений позволяет изучить процесс появления возмущения Поскольку в этом случае полный гамильтониан (включающий возмущение) зависит от времени, энергия не сохраняется и поэтому стационарных состояний не существует. Следовательно, в этом случае задача о нахождении поправок к собственным значениям энергии не возникает. Задача состоит в приближенном вычислении волновых функций уравнения

$$\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}^{(0)} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{V}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \qquad (43\,1)$$

в котором $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$ - зависящее от времени возмущение. Волновые функции $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t)$ стационарных состояний, удовлетворяющие уравнению

$$\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}^{(0)} \right) \Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = 0, \qquad (43\,2)$$

предполагаются известными.

Уравнение Шредингера в представлении взаимодействия. Представим искомую волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ в виде разложения по волновым функциям $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t)$

$$\Psi = \sum_n C_n(t) \Psi_n^{(0)} \qquad (43.3)$$

с коэффициентами $C_n(t)$, зависящими от времени. Подставляя (43.3) в (43.1) и учитывая (43.2), получаем

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n}{dt} \Psi_n^{(0)} = \sum_n \hat{V} C_n \Psi_n^{(0)}. \qquad (43.4)$$

Умножая обе части (43.4) на $\Psi_m^{(0)*}$ и интегрируя полученное равенство по всему пространству, находим

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dC_m}{dt} = \sum_n V_{mn}(t) C_n, \qquad (43\,5)$$

где

$$V_{mn}(t) = \int \Psi_m^{(0)*}(\mathbf{r}, t)\, \hat{V} \Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t)\, dx\, dy\, dz \qquad (43\,6)$$

- матричные элементы оператора возмущения, вычисленные с помощью собственных волновых функций невозмущенного уравнения, зависящих от времени. Уравнение (43.5) является точным уравнением и называется *уравнением Шредингера в представлении взаимодействия.*

В разложении (43.3) коэффициенты $C_n(t)$ изменяются так, что нормировка волновой функции на единицу сохраняется. Докажем это. Запишем условие нормировки:

$$\int \Psi^* \Psi\, dx\, dy\, dz = \sum_n |C_n|^2 = 1 \qquad (43.7)$$

Покажем, что если условие (43.7) выполнено при каком-либо одном моменте времени, например начальном, то оно выполняется и при любом последующем моменте времени. Для доказательства умножим (43.5) на C_m^* и просуммируем по m:

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_m C_m^* \frac{dC_m}{dt} = \sum_{m\,n} V_{mn} C_m^* C_n \qquad (43\,8)$$

С другой стороны, умножая комплексно сопряженное к (43.5) уравнение на C_m и суммируя по m, получаем

$$\frac{\hbar}{\imath}\sum_m \frac{dC_m^*}{dt}C_m =$$

$$= \sum_{m,n} V_{mn}^* C_n^* C_m = \sum_{m,n} V_{nm}^* C_m^* C_n, \qquad (43.9)$$

где последнее равенство – результат изменения обозначений индексов суммирования. Вычитая почленно (43.8) из (43.9), находим

$$\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dt}\sum_m C_m^* C_m = \sum_{m,n} C_m^* C_n (V_{nm}^* - V_{mn}). \qquad (43.10)$$

Если оператор возмущения эрмитов, то $V_{nm}^* = V_{mn}$ и, следовательно, правая часть равенства (43.10) обращается в нуль. Значит,

$$\sum_n C_m^* C_m = \text{const}, \qquad (43.11)$$

что и требовалось доказать. Таким образом, условие нормировки (43.7) с течением времени сохраняется.

Вычисление поправок к волновым фуикциям. Уравнение (43.5) можно решать по методу последовательных приближений, взяв за величину первого порядка малости возмущение $\hat{V}$. Представим коэффициенты C_m в виде

$$C_m = C_m^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \ldots, \qquad (43.12)$$

где коэффициент $C_m^{(1)}$ имеет тот же порядок малости, что и возмущение $\hat{V}$, коэффициент $C_m^{(2)}$ является величиной второго порядка малости относительно возмущения и т. д.

Подставив (43.12) в (43.5) и приравнивая между собой величины одинакового порядка малости, получаем систему уравнений

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dC_m^{(k+1)}}{dt} = \sum_n V_{mn} C_n^{(k)}$$

$$(k = 0, 1, 2, \ldots), \qquad (43.13)$$

в которой $C_n^{(0)}$ определяются из начальных условий.

Пусть в начальный момент времени, когда включается возмущение, система находилась в стационарном состоянии, описываемом функцией $\Psi_p^{(0)}$. Тогда

$$C_n^{(0)} = \delta_{np}, \qquad (43.14)$$

так как в начальный момент в разложении (43.3) имеется лишь один член номера $n = p$. Уравнение (43.13) для нахождения первой поправки принимает вид

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dC_m^{(1)}}{dt} = \sum_n V_{mn}\delta_{np} = V_{mp}. \qquad (43\ 15)$$

Отсюда

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{mp}(t)\,dt. \qquad (43.16)$$

Итак, волновые функции первого приближения найдены. Аналогично могут быть вычислены и последующие приближения.

Пример 43.1. Найти вероятность поглощения фотона атомом, находящимся в электромагнитном поле.

Для электромагнитного поля в вакууме в отсутствие зарядов запишем

$$\mathscr{E}(\mathbf{r}, t) = -\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/\partial t, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

При $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ имеем

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} = 0.$$

Монохроматическая плоская волна круговой частоты ω описывается формулой

$$\mathbf{A}(\omega; \mathbf{r}, t) = 2\mathbf{A}_0(\omega)\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega) =$$
$$= \mathbf{A}_0(\omega)\{\exp[\imath(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega)] +$$
$$+ \exp[-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega)]\}.$$

Если $\omega = kc$, то

$$\mathscr{E} = -2\omega\mathbf{A}_0(\omega)\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega),$$

$$\mathbf{B} = -2\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0(\omega)\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega).$$

При квантовом описании электромагнитного поля объемная плотность энергии равна $\hbar\omega N(\omega)/V$, а при классическом она дается выражением

$$(\varepsilon_0\mathscr{E}^2 + B^2/\mu_0)/2 =$$
$$= 4\varepsilon_0\omega^2 A_0^2(\omega)\sin^2(\mathbf{k}\ \mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega),$$

откуда средняя объемная плотность энергии за период $w_\omega = 2\varepsilon_0\omega^2 A_0^2(\omega)$. Приравняем ее $\hbar\omega N(\omega)/V$:

$$A_0^2(\omega) = \hbar N(\omega)/(2\varepsilon_0\omega V).$$

Плотность потока энергии

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0\omega^2 A_0^2(\omega)c = [N(\omega)\hbar\omega/V]c = w_\omega c.$$

Гамильтониан бесспиновой частицы

$$\mathbf{H} = [1/(2m_e)](p - q\mathbf{A})^2 + q\varphi.$$

Для электрона в кулоновском поле ядра с зарядом Ze потенциал $\varphi = -Ze/(4\pi\varepsilon_0 r)$ и, следовательно, при наличии внешнего электромагнитного поля

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m_e}(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi.$$

Кулоновская калибровка обеспечивает коммутируемость операторов ∇ и $\mathbf{A}$:

$$\nabla\cdot(\mathbf{A}\Psi) = (\nabla\cdot\mathbf{A})\Psi + \mathbf{A}\cdot(\nabla\Psi) = \mathbf{A}\ (\nabla\Psi).$$

Тогда имеем:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{ie\hbar}{m_e}\mathbf{A}\cdot\nabla + \right.$$
$$\left. + \frac{e^2}{2m_e}A^2\right)\Psi.$$

В слабых полях квадратичный по A член весьма мал по сравнению с линейным и им можно пренебречь. Используя (43.1), где

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

запишем

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = -\frac{ie\hbar}{m_e}\mathbf{A}\cdot\nabla.$$

Пространственная часть собственных функций $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t)$ уравнения (43.2) дается соотношениями (30.39), а временная часть представляется множителем $\exp(-iE_n t/\hbar)$, причем собственное значение энергии дается формулой (30.24 б). Собственные значения вырождены, а собственные функции, принадлежащие вырожденному собственному значению, ортогональны. При расчетах (см. § 42) каждое состояние, принадлежащее вырожденному собственному значению, надо рассматривать как самостоятельное.

Если при $t = 0$ атом находился в состоянии $\Psi_p(\mathbf{r}, t)$, то для амплитуды вероятности того, что он в момент t находится в состоянии $\Psi_m(\mathbf{r}, t)$, имеем

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{e}{m_e}\int_0^t \langle\Psi_m|\mathbf{A}\cdot\nabla|\Psi_p\rangle e^{i\omega_{mp}t}\,dt',$$

где

$$\omega_{mp} = (E_m - E_p)/\hbar \text{ и } \langle\Psi_m|\mathbf{A}\cdot\nabla|\Psi_p\rangle =$$
$$= \int\Psi_m^*(\mathbf{r})\mathbf{A}\cdot\nabla\Psi_p(\mathbf{r})\,dx\,dy\,dz.$$

Пусть излучение почти монохроматично и сконцентрировано в узком интервале частот $\Delta\omega$ вблизи максимальной частоты ω_0. Тогда

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_{\Delta\omega} A_0(\omega)\{\exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega)] +$$
$$+ \exp[-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \varphi_\omega)]\}\,d\omega,$$

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{e}{m_e}\int_{\Delta\omega}\exp(i\varphi_\omega)\langle\Psi_m|\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\times$$
$$\times\mathbf{A}_0(\omega)\cdot\nabla|\Psi_p\rangle\,d\omega\int_0^t\exp[i(\omega_{mp} - \omega)t']\,dt' -$$
$$-\frac{e}{m_e}\int_{\Delta\omega}\exp(-i\varphi_\omega)\langle\Psi_m|\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\times$$
$$\times\mathbf{A}_0(\omega)\cdot\nabla|\Psi_p\rangle\,d\omega\int_0^t\exp(i(\omega_{mp} + \omega)t']\,dt'.$$

В общем случае продолжительность

импульса излучения много больше периода $2\pi/\omega_{mp}$ световой волны, излучаемой атомом при переходе $p \to m$.

Очевидно, что $C_m^{(1)}(t)$ близко к нулю для всех частот ω, которые не очень близки к ω_{mp}. При $\omega \approx \omega_{mp}$ первый член $C_m^{(1)}(t)$ отличен от нуля, а второй пренебрежимо мал. В этом случае $E_m = E_p + \hbar\omega$, следовательно, первый член описывает поглощение фотона ($E_m > E_p$). При $\omega_{mp} = -\omega$, $E_m = E_p - \hbar\omega$ отличен от нуля второй член, а первый равен нулю. Следовательно, второй член описывает испускание фотона ($E_m < E_p$). Поскольку для заданных m, p эти две ситуации взаимоисключающие, каждый из процессов может рассматриваться отдельно с помощью соответствующего члена $C_m^{(1)}(t)$. Кроме того, надо учесть, что излучение некогерентно и, следовательно, при расчете интерференционные члены отсутствуют.

Вероятность нахождения системы в состоянии m в момент времени t равна

$$|C_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{2e^2}{m_e^2} \int_{\Delta\omega} Q(\omega) f(t, \omega - \omega_{mp}) d\omega,$$

$$Q(\omega) = |\langle \Psi_m | \exp(i\mathbf{k}\,\mathbf{r})\, \mathbf{A}_0(\omega)\, \nabla | \Psi_p \rangle|^2,$$

$$f(t, \omega - \omega_{mp}) = \{1 - \cos[(\omega - \omega_{mp})t]\}/(\omega - \omega_{mp}).$$

Функция f имеет очень острый и узкий максимум при $\omega = \omega_{mp}$. Поэтому в $C_m^{(1)}(t)$ пределы интегрирования можно растянуть от $-\infty$ до $+\infty$ и использовать теорему о среднем в максимуме подынтегрального выражения:

$$|C_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi e^2}{m_e^2} Q(\omega_{mp})\, t.$$

Вероятность $\mathscr{P}_{mp}$ поглощения фотона

$$\mathscr{P}_{mp} = \frac{d}{dt} |C_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi e^2}{m_e^2} Q(\omega_{mp}).$$

Задачи

9.1. В гамильтониане изотропного гармонического осциллятора, рассмотренного в задаче 6 6, добавляется возмущение $V = \lambda xy$ (λ константа) Найти первую поправку к энергии первого возбужденного уровня.

9.2. Простой гармонический осциллятор, колеблющийся вдоль оси Z, находится в основном состоянии При $t = 0$ включается электрическое поле с напряженностью $\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 \exp(-t/\tau)$ вдоль оси, приводящее к появлению в гамильтониане возмущения $V = -qx\mathscr{E}(t)$ Определить вероятность того, что осциллятор будет найден в возбужденном состоянии при $t \to \infty$

9.3. К гамильтониану (27 1) линейного осциллятора добавляется возмущение αx^2 Найти поправки первого и второго порядков к энергии с помощью теории возмущений Получить точное решение задачи при наличии возмущения и сравнить с приближенным

9.4. К гамильтониану (27 1) добавляется возмущение βx^3 Найти первую и вторую поправки к энергии

9.5. Найти поправку первого порядка к уровням энергии частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме [см рис 55, формула (26 6)], если имеется возмущение $V(x) = 0$ при $0 < x < a/2$ и $V(x) = V_0$ при $a/2 < x < a$

9.6. Найти поправку ΔE к энергии E_1 основного состояния электрона в атоме водорода, обусловленную учетом гравитационного взаимодействия протона массы m_p и электрона массы m_e Гравитационная постоянная $G = 6{,}672\ 10^{-11}$ Н м^2 кг$^{-2}$

Ответы

9.1. $\pm \lambda\hbar/(2\sqrt{mD})$ **9.2.** $q^2\mathscr{E}_0^2\tau^2/[2m\hbar\omega(\tau^2\omega^2 + 1)]$ **9.3.** $(n + {}^1/_2)\alpha\hbar/(m\omega)$, $-(n + {}^1/_2)\alpha^2\hbar/(2m^2\omega^3)$, $(n + {}^1/_2)\hbar\sqrt{\omega^2 + 2\alpha/m}$ **9.4.** 0, $-(30n^2 + 30n + 11)\beta^2\hbar^2/(8m^3\omega)$ **9.5.** $V_0/2$ **9.6.** $\Delta E/E_1 = 8{,}8 \cdot 10^{-40}$

44

Мультиплетная структура термов атомов и линий излучения как результат спин-орбитального взаимодействия

45

Эффект Зеемана

46

Эффект Пашена – Бака

47

Эффект Штарка

48

Взаимодействие двухуровневого атома с когерентным резонансным излучением

49

Динамика спина в переменном магнитном поле

50

Теория дисперсии

51

Комбинационное рассеяние

10

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМА С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Влияние внешнего электромагнитного поля на атом сводится к изменению энергетических уровней и состояний атома, а также свойств симметрии соответствующих волновых функций Общий подход к рассмотрению вопросов взаимодействия атома с электромагнитным полем состоит в том, что атом и электромагнитное поле рассматриваются как единая система, для которой уравнение Шредингера решается подходящими в конкретной ситуации методами.

44. Мультиплетиая структура термов атомов и линий излучения как результат спин-орбитальиого взаимодействия

Рассматривается характер связи мультиплетности спектра с особенностями спин-орбитального взаимодействия

Спин-орбитальное взаимодействие. При рассмотрении дублетной структуры термов щелочных металлов было показано, что она обусловливается взаимодействием магнитного момента оптического электрона с его орбитальным движением, т.е. спин-орбитальным взаимодействием (см. § 34). Мультиплетность определяется числом возможных взаимных ориентаций спина электрона и его орбитального момента, т.е. числом различных способов образования полного момента атома при данных значениях спина и орбитального момента атома. В случае щелочных металлов это число равно двум, поскольку спин равен $^1/_2$.

Мультиплетность энергетических уровней. Все рассуждения § 34 могут быть непосредственно обобщены на случай более сложных атомов. В случае (L-S)- связи все спины электронов связываются между собой и образуют полный спин атома, а все орбитальные моменты атомов связываются между собой и образуют полный орбитальный момент атома. Таким образом, полный спиновой магнитный момент атома взаимодействует с орбитальным движением всех электронов атома, описываемым полным орбитальным моментом атома, т.е. в атоме имеется спин-орбитальное взаимодействие. Оно зависит от спинового и орбитального магнитного моментов и от их взаимной ориентировки. Число взаимных ориентировок было вычислено в § 37:

$$N_{LS} = 2\min(L, S) + 1. \qquad (44.1а)$$

Обычно $\min(L, S) = S$ и эта формула сводится к виду

$$N_{LS} = 2S + 1. \qquad (44.1б)$$

Каждая взаимная ориентировка $\mathbf{L}_L$ и $\mathbf{L}_S$ дает свою энергию взаимодействия, которая и обусловливает расщепление соответствующего энергетического уровня атома, т.е. мультиплетную структуру термов атома. Мультиплетность линий излучения порождается мультиплетностью энергетических уровней атома. Мультиплетность уровней атома определяется формулами (44.1а,б).

Мультиплетиость линий излучения. Мультиплетность линий излучения порождается мультиплетностью энергетических уровней атома. Мультиплетность линий излучения связана с мультиплетностью энергетических уровней правилами отбора для квантовых чисел орбитального, спинового и полного моментов атома при оптических переходах. Эти правила отбора получаются из правил отбора для оптических переходов отдельного электрона (см. § 28).

Правило отбора для L. Если взаимодействие между различными электронами не очень велико, то происходят лишь такие переходы, при которых скачок совершается одним электроном, правило отбора для которого

$$\Delta l = \pm 1. \qquad (44.2)$$

Из формулы (44.2) следует, что квантовое число полного момента также может изменяться лишь на ± 1, т.е. правило отбора для числа L имеет вид

$$\Delta L = \pm 1. \qquad (44.3)$$

Если взаимодействие между электронами очень интенсивно, то два (и больше) электрона одновременно

могут совершить переход, при котором

$$\Delta L = 0 \qquad (44.4)$$

Но этот случай осуществляется редко.

Правило отбора для S. Поскольку при оптическом переходе отдельного электрона спиновое число отдельного электрона не меняется, т. е. $\Delta s = 0$, заключаем, что правило отбора для полного спина

$$\Delta S = 0. \qquad (44.5)$$

Правило отбора для J. Это правило отбора получается в результате комбинации правил (44.3)–(44.5):

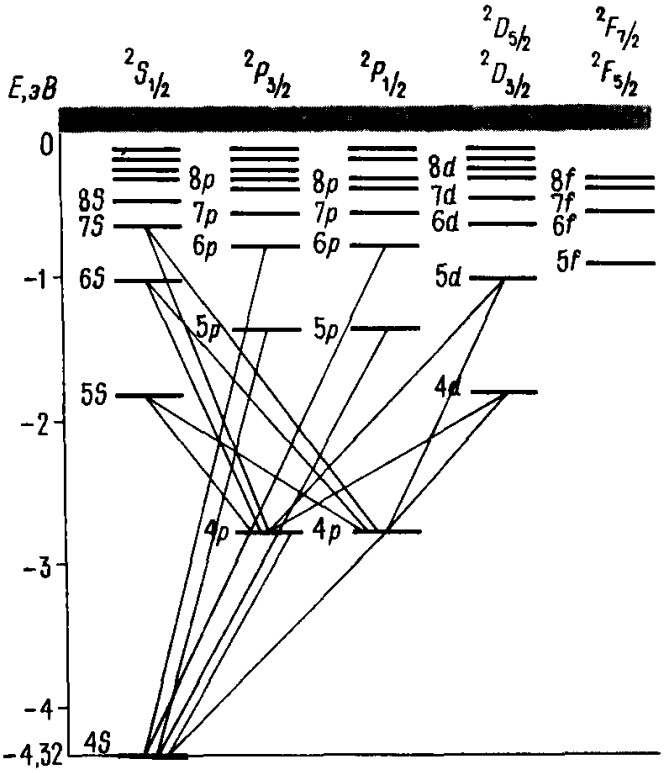
$$\Delta J = 0, \pm 1, \qquad (44\,6)$$

причем переход из состояния $J = 0$ в состояние $J = 0$ невозможен.

Мультиплетная структура спектров щелочных элементов. Спектр энергетических уровней щелочных элементов с учетом мультиплетности изображен на рис. 79 на примере калия. Образование главной и резкой серий показано на рис. 67 и 68 соответственно (см. § 34). Образование диффузной серии несколько сложнее и показано на рис. 69. Правило отбора (44.6) запрещает оптический переход между $^2D_{5/2}$ и $^2P_{1/2}$, поскольку для него $\Delta J = \pm 2$. Поэтому фактически при указанных переходах излучается триплет. Однако линии излучения в результате переходов $^2D_{5/2} \to {}^2P_{3/2}$ и $^2D_{3/2} \to {}^2P_{3/2}$ очень близки друг к другу и почти сливаются, поэтому линия размыта. Поскольку этот триплет получается от переходов между дублетными уровнями, он называется *ложным дублетом* (рис. 80).

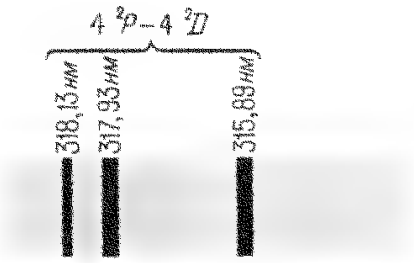
Мультиплетность спектров щелочно-земельных элементов (He, Be, Mg, Ca и др.). Щелочно-земельные элементы имеют два оптических электрона. Из дальнейшего видно, что полный момент атома обусловливается спинами и орбитальными моментами этих двух электронов, поскольку спины и орбитальные моменты остальных электронов взаимно компенсируются. Следовательно, полный спин атома в соответствии с формулой (37.11) может быть либо 0, либо 1:

$$S = 0, 1. \qquad (44.7)$$



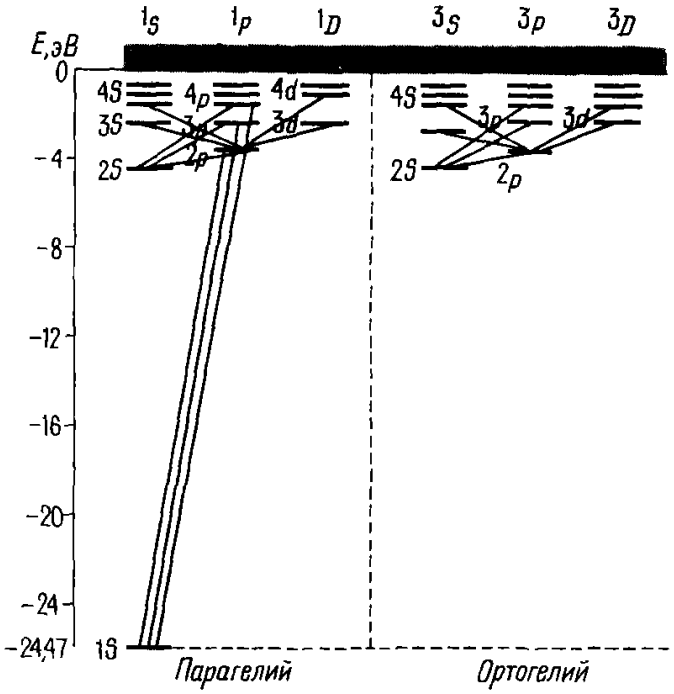
79

Спектр энергетических уровней калия с учетом мультиплетности



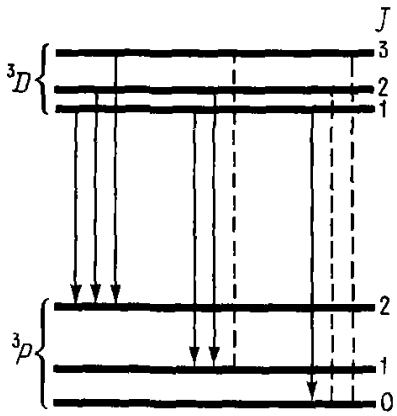
80

Сложный дублет Ca^+



81

Энергетические уровни парагелия и ортогелия



82

Схема переходов из ^3D в 2^3P

При $S = 0$ по формуле (44.1б) находим

$$N_{LS} = 2S + 1 = 1, \qquad (44.8)$$

т. е. энергетические уровни синглетны.

Если $S = 1$, то

$$N_{LS} = 2S + 1 = 3, \qquad (44.9)$$

т. е. соответствующие уровни триплетны. Следовательно, имеется два сорта атомов щелочно-земельных элементов: атомы, энергетические уровни которых синглетны, и атомы, у которых они триплетны. Примером могут служить атомы парагелия и ортогелия (рис. 81). Спины двух электронов ортогелия направлены в одном направлении ($S = 1$), и его энергетические уровни триплетны. Спины двух электронов парагелия направлены в противоположных направлениях ($S = 0$), и его энергетические уровни синглетны.

Отметим, что наинизший уровень ортогелия лежит выше наинизшего энергетического уровня парагелия. Это обусловлено принципом Паули (см. § 52). Поскольку при $n = 1$ нельзя иметь два электрона с одним и тем же направлением спина, второй электрон ортогелия располагается на оболочке $n = 2$, благодаря чему увеличивается энергия наинизшего состояния атома.

Правила отбора (44.5) запрещают превращение парагелия в ортогелий и наоборот при оптических переходах, т. е. термы с различной мультиплетностью не комбинируют. В связи с этим спектр парагелия образуется в результате переходов между синглетными уровнями и состоит из синглетных линий. Возможные переходы показаны на рис. 81 Переходы с уровня ^1P на уровень 1^1S дают линии главной серии парагелия. Линии, получающиеся при переходе с уровня ^1P на уровень 2^1S, образуют вторую главную серию.

Спектр ортогелия получается от переходов между триплетными уровнями и имеет более сложный характер. Энергетические уровни S-состояний по-прежнему синглетны Но эти уровни обычно обозначают ^3S В этом случае указатель мультиплет-

ности 3 характеризует не мультиплетность уровня S (он всегда синглетен), а мультиплетность того семейства термов, которому принадлежит этот уровень. В данном случае это триплеты. Главная серия спектра ортогелия получается вследствие переходов с уровней ^3P на уровень 2^3S и состоит из обычных триплетов. Резкая серия образуется от переходов с уровней ^3S на уровень 2^3P и состоит также из обычных триплетов Сложнее строение линий, получающихся в результате переходов из состояний ^3D в 2^3P (рис. 82) Всего излучается шесть линий. Эти линии группируются в три группы: в первой – одна линия, во второй – две близко расположенные линии и в третьей – три близко расположенные линии. В целом эти группы линий воспринимаются как триплет Лишь при более сильном разрешении видны шесть линий, называемые *сложным триплетом*, поскольку они образованы в результате переходов между триплетными уровнями.

Мультиплетность спектров атомов с тремя оптическими электронами (B, Al и др). Формула (37 11) показывает, что в этом случае возможны два значения полного спина:

$$S = {}^1/_2, \quad \text{а)} \qquad S = {}^3/_2 \quad \text{б)} \qquad (44\ 10)$$

В первом случае ($S = {}^1/_2$) термы являются дублетными, во втором ($S = {}^3/_2$) мультиплетность термов равна

$$2({}^3/_2) + 1 = 4, \qquad (44\ 11)$$

т. е термы – квартеты. Спектр получается легко с помощью правил отбора. Рекомендуется отобрать разрешенные переходы между уровнями в качестве упражнения.

Правило мультиплетностей. Формула (44.1б) для мультиплетности термов в комбинации с формулой (37.11) для возможных значений полного спина атома позволяет сформулировать следующее правило мультиплетности термов:
термы атомов или ионов с четным числом электронов имеют нечетные мультиплетности, термы атомов или ионов с нечетным числом электронов имеют четные мультиплетности.

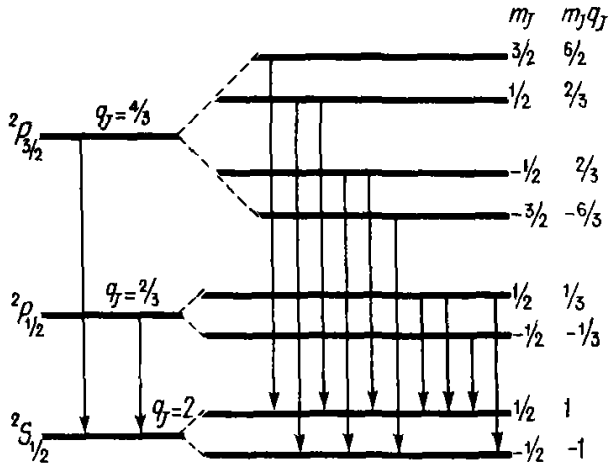
45. Эффект Зеемана

Приводятся количественные характеристики простого и сложного эффектов Зеемана.

Смысл слабого магнитного поля. Когда атом помещен в магнитное поле, его полная энергия слагается из двух частей. из внутренней энергии атома и из энергии взаимодействия магнитного момента атома с магнитным полем. Энергия взаимодействия определяется индукцией магнитного поля и ориентировкой и модулем магнитного момента. Если магнитное поле не очень велико, то спин-орбитальное взаимодействие в атоме сильнее, чем взаимодействие орбитального магнитного момента и спинового магнитного момента в отдельности с внешним магнитным полем. При этом условии связь между спиновым и орбитальным моментами не разрывается, т е. и в маг-

---

** Мультиплетность термов атомов при L-S-связи определяется числом различных способов образования полного момента атома при данных значениях спина и орбитального момента атома
Мультиплетность линий излучения определяется мультиплетностью термов и правилами отбора для спина, орбитального и полного моментов при оптических переходах
Правило мультиплетностей термы атомов или ионов с четным числом электронов имеют нечетные мультиплетности, термы атомов или ионов с нечетным числом электронов имеют четные мультиплетности



83

Расщепление энергетических уровней атома натрия, переходы между которыми обусловливают излучение главной серии

нитном поле продолжает осуществляться (L-S)-*связь*. Благодаря этому с магнитным полем взаимодействует полный магнитный момент как целое. Полный магнитный момент атома в этом случае прецессирует вокруг направления индукции магнитного поля. Если же индукция внешнего поля очень велика, то связь между спиновым и орбитальным моментами разрывается. Это явление называется *эффектом Пашена – Бака* (см. § 46). В этом параграфе мы рассмотрим случай не очень сильных магнитных полей, когда спин-орбитальная связь не разрывается.

Расщепление энергетических уровней при помещении атома в магнитное поле. Если квантовое число полного момента атома J, то число возможных ориентаций магнитного момента относительно магнитного поля $2J+1$. Каждой ориентации соответствует своя энергия взаимодействия. Следовательно, энергетический уровень атома в состоянии с полным моментом J при помещении атома в магнитное поле расщепляется на $2J+1$ подуровень. В слабом магнитном поле энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем меньше энергии спин-орбитального взаимодействия. Следовательно, расщепление энергетических уровней на $2J+1$ подуровень при помещении атома в магнитное поле имеет меньшую величину, чем естественное мультиплетное расщепление уровней, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием.

В качестве примера рассмотрим расщепление уровней атома натрия, переходы между которыми приводят к излучению главной серии (рис. 83). Энергетический уровень $^2P_{3/2}$ с полным моментом $J = {}^3/_2$ расщепляется на четыре подуровня, соответствующие четырем возможным ориентациям полного момента относительно магнитного поля ($m_J = -{}^3/_2, -{}^1/_2, {}^1/_2, {}^3/_2$). Энергетические уровни $^2P_{1/2}$ и $^2S_{1/2}$ с полным моментом $J = {}^1/_2$ расщепляются на два подуровня каждый, которые соответствуют двум возможным ориентациям полного магнитного момента относительно индукции магнитного поля ($m_J = -{}^1/_2, {}^1/_2$). На рис. 83 принято во внимание, что естественное мультиплетное расщепление энергетических уровней больше, чем расщепление, обусловленное помещением атома во внешнее магнитное поле.

Расщепление линий излучения. Поскольку картина энергетических уровней при помещении атома в магнитное поле существенно изменилась и усложнилась, значительно усложняется и спектр излучения атома. Для нахождения линий излучения принимаем во внимание следующие правила отбора для переходов:

$$\Delta L = \pm 1, \tag{45.1а}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{45.1б}$$

($J = 0$ не комбинирует с $J = 0$),

$\Delta m_J = 0, \pm 1$ (комбинация $m_J = 0$ и $m_J = 0$ запрещена для $\Delta J = 0$), (45.1в)

$$\Delta S = 0. \tag{45 1г}$$

В данном случае последнее правило отбора не играет роли. С помощью правил нетрудно выяснить возможные переходы, которые для главной серии указаны стрелками на рис. 83. Видно, что всего возможно 10 различных переходов. Каждый из них приводит к излучению отдельной линии в спектре излучения. Таким образом, при помещении атома натрия в магнитное поле каждый дублет главной линии серии излучения натрия расщепится на 10 линий. Соответствующим образом на большее число линий расщепятся и другие линии в спектре излучения. Явление расщепления линий спектра излучения при помещении атома в слабое внешнее магнитное поле называется *аномальным* или *сложным эффектом Зеемана*. Слово «аномальный» имеет историческое происхождение. Первоначально было изучено и понято расщепление линий в спектре излучения некоторых атомов на три линии. Это расщепление было названо *нормальным*, хотя в действительности оно является менее нормальным, чем то, которое рассматривается сейчас и которое получило название *аномального*. Нормальный, или простой, эффект Зеемана рассмотрен ниже.

Сложный эффект Зеемана. Полная энергия атома во внешнем магнитное поле

$$E = E^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = E^{(0)} - \mu_{JZ} B, \tag{45.2}$$

где $E^{(0)}$ – внутренняя энергия атома, $(-\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B})$ – энергия взаимодействия полного магнитного момента атома с магнитным полем. При переходе атома из одного энергетического состояния (*1*) в другое (*2*) излучается квант с энергией

$$\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1 = \\ = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} - (\mu_{J_{2z}} - \mu_{J_{1z}})B = \\ = \hbar\omega - (\mu_{J_{2z}} - \mu_{J_{1z}})B, \tag{45.3}$$

где $\omega = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$ – частота кванта, излученного при соответствующем переходе в отсутствие внешнего магнитного поля. Учтем, что

$$\mu_{J_z} B = g_J \mu_Б m_J B = g_J \hbar \omega_L m_J, \tag{45.4}$$

где $\omega_L = eB/(2m_e)$ – ларморова частота, а $g_J = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$ – множитель Ланде. С учетом (45.4) уравнение (45.3) переписывается следующим образом:

$$\omega_{12} = \omega - \omega_L(g_{J_2} m_{J_2} - g_{J_1} m_{J_1}), \tag{45.5а}$$

где m_{J_2} и m_{J_1} в соответствии с правилом отбора (45.1в) могут отличаться лишь на 0, ± 1:

$$m_{J_2} - m_{J_1} = 0, \quad \pm 1. \tag{45.5б}$$

Формула (44.5а) дает расщепление линий при сложном эффекте Зеемана, т. е. разность между частотой линий, излученной в отсутствии магнитного поля, и частотой, соответствующей линии при наличии магнитного поля:

** Слабым магнитным полем считается такое поле, энергия взаимодействий с которым орбитального магнитного момента и спинового магнитного момента меньше, чем энергия спин-орбитального взаимодействия Благодаря этому с магнитным полем взаимодействует полный магнитный момент атома как целое, а спин-орбитальная связь нв разрывается. В этом случве наблюдается сложный (или «аномальный») зффект Зеемана. Если полный спин атома равен нулю, то в слабом поле наблюдается простой (или «нормальный») зффект Зеемана.

$$\Delta\omega = \omega_{12} - \omega = \omega_L(g_{J_1}m_{J_1} - g_{J_2}m_{J_2}) \quad (45.6)$$

Расщепление линий, равное ω_L, называется *нормальным зеемановским расщеплением*. Так как

$$g_{J_1}m_{J_1} - g_{J_2}m_{J_2} \quad (45.7)$$

– рациональная дробь, то из формулы (45.6) можно заключить, что расщепление линий при сложном эффекте Зеемана равно рациональной дроби от нормального зеемановского расщепления ω_L.

Рассмотрим в качестве примера расщепление для дублета главной серии натрия (рис. 83). Справа на рисунке указано значение $g_J m_J$ для каждого уровня натрия в магнитном поле. Вычислив разности этих величин для разрешенных переходов, получаем по формуле (45.6) следующие значения для расщеплений различных линий:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_L} = \frac{5}{3}, \frac{4}{3}, \frac{3}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{3}{3}, -\frac{4}{3}, -\frac{5}{3} \quad (45.8)$$

Характерным для сложного эффекта Зеемана является расщепление линий в магнитном поле на большое число компонент, причем расщепление переменно и равно рациональной дроби от нормального зеемановского расщепления. Сложный эффект Зеемана наблюдается в не очень сильном магнитном поле.

Простой эффект Зеемана. Предположим, что полный спиновый момент атома равен нулю:

$$S = 0. \quad (45.9)$$

В этом случае

$$J = L,\ g_J = g_L = 1. \quad (45.10)$$

С учетом (45.5б) формула (45.6) принимает вид

$$\Delta\omega = \omega_L \begin{pmatrix} +1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{cases} +\omega_L, \\ 0, \\ -\omega_L, \end{cases} \quad (45.11)$$

т. е. каждая линия излучения расщепляется на три, а расщепление равно нормальному зеемановскому расщеплению. Такого рода расщепление линий называется *нормальным* или *простым эффектом Зеемана*. Он является частным случаем сложного эффекта Зеемана и наблюдается у атомов, полный спин которых равен нулю, т. е. в спектрах с синглетными линиями.

46. Эффект Пашена – Бака

Даются количественные характеристики эффекта Пашена – Бака

Сильное поле. Сложный эффект Зеемана наблюдается в слабом магнитном поле, когда энергия взаимодействия магнитного момента атома с магнитным полем меньше энергии спин-орбитального взаимодействия. Если индукция магнитного поля достаточно велика, то энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем становится больше энергии спин-орбитального взаимодействия, благодаря чему связь между орбитальным и спиновым моментами разрывается. Спиновый магнитный момент и орбитальный магнитный момент атома начинают самостоятельно взаимодействовать с магнитным полем, т. е. каждый из них самостоятельно прецессирует вокруг направления индукции магнитного поля (рис. 84). Явление разрыва спин-орбитальной связи в сильном магнитном поле называется *эффектом Пашена-Бака*.

Расщепление уровней. Поскольку орбитальный магнитный момент и спиновый магнитный момент атома

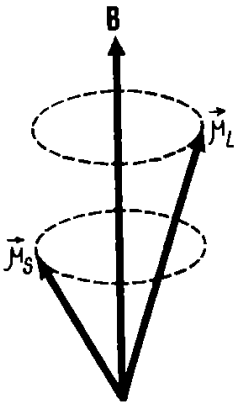
самостоятельно взаимодействуют с магнитным полем, энергия взаимодействия атома с магнитным полем равна сумме энергий взаимодействия орбитального и спинового магнитных моментов с магнитным полем. Поэтому вместо формулы (45.2) можно написать

$$E = E^{(0)} - \mu_L \cdot \mathbf{B} - \mu_S \mathbf{B}, \qquad (46.1)$$

где $(-\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{B})$ – энергия взаимодействия орбитального магнитного момента с магнитным полем, $(-\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B})$ – энергия взаимодействия спинового магнитного момента с магнитным полем.

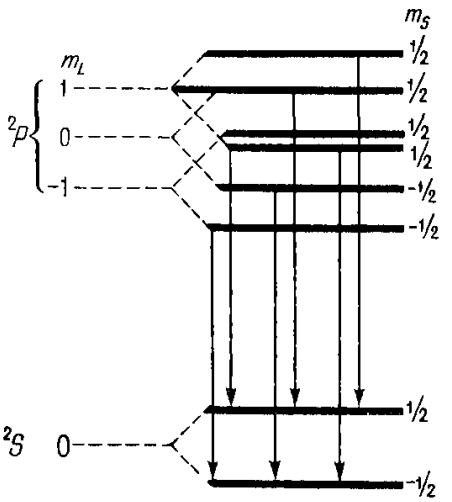
По определению сильного поля, расщепление энергетических уровней в результате взаимодействия с магнитным полем в данном случае больше естественного мультиплетного расщепления.

В качестве примера рассмотрим расщепление в сильном магнитном поле уровней S и P атома натрия, которое для слабого поля изображено на рис. 83. Расщепление этих уровней в сильном магнитном поле показано на рис. 85. Прежде всего заметим, что из-за разрыва спин-орбитальной связи нельзя говорить о полном моменте атома. Благодаря этому уровень $^2P_{1/2}$ уже не отличается от уровня $^2P_{3/2}$, поскольку оба они теперь характеризуются одинаково как уровни с одним и тем же значением $L = 1$ и независимо направленным спином электрона. Орбитальный момент атома при $L = 1$ может тремя способами ориентироваться относительно индукции магнитного поля ($m_L = -1, 0, 1$). Это дает три значения энергии взаимодействия и приводит к расщеплению уровня P на три подуровня (рис. 85). При каждой ориентировке орбитального магнитного момента спиновый магнитный момент может независимо ориентироваться двумя способами. Благодаря этому каждый из трех



84

Разрыв спин-орбитальной связи



85

Схема возможных переходов в главной серии излучения атома натрия при наличии эффекта Пашена Бака

** Сильным магнитным полем считается такое поле, энергия взаимодействия с которым магнитного момента атома больше энергии спин-орбитального взаимодействия В результате спин-орбитальная связь разрывается Явление разрыва спин-орбитальной связи в сильном магнитном поле называется эффектом Пашена Бака. Линии излучения расщепляются на три линии с величиной расщепления, равной нормальному зеемановскому расщеплению, т. е в результате эффекта Пашена Бака сложный эффект Зеемана превращается в простой

орбитальных подуровней расщепляется на два спиновых подуровня.

В результате получается, что уровень ^2P в сильном магнитном поле расщепляется на шесть подуровней. Так как $L=0$, то расщепление уровня ^2S происходит лишь вследствие ориентировки спинового магнитного момента, т.е. на два подуровня.

Расщепление линий излучения. Пользуясь правилами отбора (45.1а), (45.1г), можно найти разрешенные переходы. При этом особенно необходимо принять во внимание правило (45.1г), т.е. постоянство спинового квантового числа. На рис. 85 стрелками обозначены возможные переходы для главной серии атома натрия. Всего излучается шесть линий. Поскольку расщепление, обусловленное ориентировкой спина во внешнем магнитном поле, в P-состоянии и в S-состоянии одно и то же, эти шесть линий попарно сливаются в три и в спектре излучения наблюдается триплет. Расщепление нетрудно рассчитать по формуле (46.1), которую удобно представить в виде

$$E = E^{(0)} - \mu_{Lz}B - \mu_{Sz}B. \qquad (46.2)$$

Аналогично формуле (45.3) получаем

$$\hbar\omega_{12} = \hbar\omega - (\mu_{L_1 z} - \mu_{L_2 z})B - \\ - (\mu_{S_1 z} - \mu_{S_2 z})B. \qquad (46.3)$$

Учитывая, что

$$\mu_{Lz}B = \hbar\omega_L m_L, \quad \mu_{Sz} = 2\hbar\omega_L m_S, \qquad (46.4)$$

и принимая во внимание правила отбора

$$\Delta m_L = 0, \pm 1, \quad \Delta m_S = 0, \qquad (46.5)$$

находим из (46.3)

$$\Delta\omega = \omega_{12} - \omega = \omega_L \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{cases} \omega_L, \\ 0, \\ -\omega_L, \end{cases} \qquad (46.6)$$

т.е. расщепление линий равно нормальному зеемановскому расщеплению.

Следовательно, в сильном магнитном поле линии излучения расщепляются на три линии с расщеплением, равным нормальному зеемановскому ращеплению, т.е. наблюдается простой эффект Зеемана. Другими словами:

эффект Пашена–Бака есть превращение сложного эффекта Зеемана в простой в сильных магнитных полях

Хотя в сильном магнитном поле спин-орбитальная связь разорвана, определенное спин-орбитальное взаимодействие все же существует. Однако энергия этого взаимодействия меньше энергии взаимодействия орбитального и спинового магнитного моментов с магнитным полем. Если учесть это «остаточное» спин-орбитальное взаимодействие, то оно дает дополнительное мультиплетное расщепление, приводящее к возникновению тонкой структуры линий в эффекте Пашена–Бака, которая здесь не рассматривается ввиду ее малости.

47. Эффект Штарка

Даются количественные характеристики эффекта Штарка

Эффект Штарка первого порядка в атоме водорода. Рассмотрим расщепление энергии атома водорода, помещенного во внешнее однородное электрическое поле напряженностью $\mathscr{E}$. Направим ось Z по напряженности электрического поля и введем сферическую систему координат (r, θ, φ) с началом в центре атома.

Потенциальная энергия электрона в этом внешнем электрическом поле равна

$$E_{\text{п}} = -q\mathscr{E}z = -q\mathscr{E}r\cos\theta = e\mathscr{E}r\cos\theta \\ (q = -e). \qquad (47.1)$$

Эту энергию можно рассматривать как возмущение к гамильтониану

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{p}^2/(2m_e) - e^2/(4\pi\varepsilon_0 r), \qquad (47.2)$$

описывающему движение электрона в кулоновском поле ядра атома водорода.

Потенциальную энергию (47.1) можно рассматривать как возмущение, если внешнее поле достаточно слабо по сравнению с внутриатомными полями. Это хорошо соблюдается, потому что внутриатомные поля очень велики. Например, напряженность кулоновского поля в атоме водорода на первой боровской орбите a_0 равна

$$\mathscr{E} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0^2) \approx 5\cdot 10^{11} \text{ В/м} \qquad (47.3)$$

Равенство нулю первой поправки к энергии основного состояния. Собственные функции оператора (47.2) даются формулой (30.39а) при $Z = 1$. В § 30 было показано, что четность этих собственных функций совпадает с четностью орбитального квантового числа l. Оператор возмущения (47.1) является нечетной функцией, так как функция меняет знак при отражении относительно начала координат. Это означает, что если в качестве невозмущенных функций взять функции (30.39а), то матричные элементы оператора возмущения (47.1) отличны от нуля лишь для переходов между состояниями с противоположными четностями. В частности, первая поправка к уровню энергии атома водорода в нормальном состоянии ($n = 1$) равна нулю.

Расщепление уровней первого возбужденного состояния. Первое возбужденное состояние атома водорода ($n = 2$) четырехкратно вырождено ($n^2 = 4$), квантовые числа l и m принимают значения $(0,0)$, $(1,0)$, $(1,1)$, $(1,-1)$ Поскольку матричные элементы возмущения (47.1) отличны от нуля лишь для переходов с различной четностью, нас могут интересовать только матричные элементы переходов между $l = 0$ и $l = 1$. Так как (47.1) не зависит от угла φ, то матричные элементы возмущения отличны от нуля лишь для переходов без изменения магнитного числа m, т.е. для переходов между состояниями $(0,0)$ и $(1,0)$. Таким образом, отличным от нуля является лишь матричный элемент

$$V_0 = V_{00,10} = V_{10,00} =$$
$$= e\mathscr{E}\int \Psi^*_{2,10} r\cos\theta \Psi_{2,00}\,dx\,dy\,dz =$$
$$(= [e\mathscr{E}/(16a_0^4)] \int_0^\infty \int_0^\pi r^4(2 - r/a_0)\exp(-r/a_0) \times 4 \qquad (7.4)$$
$$\times \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta\, dr = -3e\mathscr{E}a_0,$$

причем индекс $n = 2$ в обозначениях матричного элемента здесь не выписывается. Уравнение (42.8) принимает в данном случае следующий вид:

$$\begin{vmatrix} V_{00\,00} - E^{(1)} & V_{00\,10} & V_{00\,11} & V_{00\,1\,-1} \\ V_{10\,00} & V_{10\,10} - E^{(1)} & V_{10\,11} & V_{10\,1\,-1} \\ V_{11\,00} & V_{11\,10} & V_{11\,11} - E^{(1)} & V_{11\,1\,-1} \\ V_{1\,-1\,00} & V_{1\,-1\,10} & V_{1\,-1\,11} & V_{1\,-1\,1\,-1} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (47.5)$$

С учетом значений $V_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ это уравнение упрощается и сводится к равенству

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & V_{00,10} & 0 & 0 \\ V_{10,00} & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

т.е. $(E^{(1)})^2[(E^{(1)})^2 - V_0^2] = 0$. Корни этого уравнения:

$$E_1^{(1)} = -3e\mathscr{E}a_0,\ E_2^{(1)} = 3e\mathscr{E}a_0,$$
$$E_3^{(1)} = E_4^{(1)} = 0. \qquad (47.6)$$

Таким образом, уровень $n = 2$ в атоме водорода расщепляется на три. Поэтому при переходе атома на уровень $n = 1$ в спектре излучения вместо

одной линии должны наблюдаться три, расположенные очень близко друг от друга. Однако вырождение снято не полностью (не все корни получились различными). Это связано с тем, что поле атома в однородном внешнем электрическом поле симметрично относительно отражения в плоскости, проходящей через ядро атома в направлении поля, в данном случае через ось Z. Поэтому состояния, получающиеся друг из друга посредством такого отражения, должны иметь одинаковую энергию. Таким образом, оставшееся вырождение является следствием того, что возмущение не нарушило всех свойств симметрии исходного гамильтониана.

Учитывая (47.6), можно найти коэффициенты $(C^0_{00}, C^0_{10}, C^0_{11}, C^0_{1,-1})$ при волновых функциях $\Psi^0_{2,00}$, $\Psi^0_{2,10}$, $\Psi^0_{2,11}$, $\Psi^0_{2,1-1}$. Например, при $E^{(1)} = V_0 = -3e\mathscr{E}a_0$ система уравнений для искомых коэффициентов имеет вид

$$\begin{aligned} -V_0 C^{(0)}_{00} + V_0 C^{(0)}_{10} &= 0,\\ V_0 C^{(0)}_{00} - V_0 C^{(0)}_{10} &= 0,\\ -V_0 C^{(0)}_{11} &= 0,\\ -V_0 C^{(0)}_{1-1} &= 0. \end{aligned} \qquad (47\,7)$$

Отсюда следует, что

$$C^{(0)}_{00} = C^{(0)}_{10},\ C^{(0)}_{11} = C^{(0)}_{1-1} = 0 \qquad (47.8)$$

и соответствующая волновая функция

$$\Phi^{(0)}_{(1,2)} = C^{(0)}_{00}\Psi^{(0)}_{2\,00} + C^{(0)}_{10}\Psi^{(0)}_{2,10} + C^{(0)}_{11}\Psi^{(0)}_{2\,11} + C^{(0)}_{1-1}\Psi^{(0)}_{2,1-1}$$

в данном случае равна

$$\Phi^{(0)}_1 = (\Psi^{(0)}_{2\,00} + \Psi_{2\,10})/\sqrt{2}, \qquad (47\,9)$$

где коэффициенты $C^{(0)}_{00} = C^{(0)}_{10}$ найдены из условия нормировки функции $\Phi^{(0)}_1$ на единицу. Аналогично находится и функция $\Phi^{(0)}_2$:

$$\Phi^{(0)}_2 = (\Psi^{(0)}_{2,00} - \Psi^{(0)}_{2,10})/\sqrt{2}. \qquad (47\,10)$$

Наиболее общая волновая функция, соответствующая решению $E^{(1)}_3 = E^{(1)}_4 = 0$ и описывающая оставшиеся вырожденные состояния, имеет вид

$$\Phi^{(0)}_{(3,4)} = C^{(0)}_{11}\Psi_{2,11} + C^{(0)}_{1,-1}\Psi^{(0)}_{2\,1-1}, \qquad (47.11)$$

причем коэффициенты $C^{(0)}_{11}$ и $C^{(0)}_{1-1}$ произвольны с точностью до нормировочного множителя. Можно, в частности, положить

$$\Phi^{(0)}_3 = \Psi^{(0)}_{2,11},\ \Phi^{(0)}_4 = \Psi^{(0)}_{2\,1-1} \qquad (47\,12)$$

Квадратичный эффект Штарка. Отметим, что наличие смещения квантовых уровней, пропорциональное первой степени напряженности электрического поля, связано с тем, что в атоме водорода происходит l-вырождение, т. е. энергия атома не зависит от орбитального квантового числа l В общем случае вырождения по l нет, а при заданных квантовых числах (n, l) наблюдается вырождение по магнитному числу $m (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l)$ всего $2l + 1$ состояний. Однако в этом случае различные волновые функции, принадлежащие вырожденному состоянию (n, l), обладают одинаковой четностью и матричные элементы энергии возмущения равны нулю. Следовательно, первая поправка, линейная относительно напряженности поля, равна нулю. Смещение квантовых уровней пропорционально $\mathscr{E}^2$. Этот эффект называется квадратичным эффектом Штарка. Величины смещений уровней энергии находятся в результате решения (42.16).

** Эффектом Штарка называется расщепление уровней энергии атома во внешнем однородном электрическом поле. Это расщепление может быть как линейным по внешнему полю, так и квадратичным в зависимости от характера вырождения уровней энергии в отсутствие внешнего поля

48. Взаимодействие двухуровневого атома с когерентным резонансным излучением

Описывается квантовая картина поведения двухуровневого атома в поле когерентного резонансного излучения

Двухуровневый атом. Наиболее простая ситуация при взаимодействии электромагнитного излучения с атомом возникает тогда, когда можно считать, что излучение влияет лишь на два состояния атома, а его влияние на остальные состояния пренебрежимо мало. Ясно, что возможность такого подхода обусловливается как свойствами энергетического спектра и состояний атома, так и свойствами излучения. Для этого необходимо, чтобы излучение было достаточно когерентным, ширина линий излучения была достаточно малой и, кроме того, центральная частота ω линии излучения находилась в резонансе с частотой квантового перехода между соответствующими энергетическими уровнями, т. е. выполнялось условие $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, где E_1 и $E_2 > E_1$ - собственные значения энергии квантовых состояний атома. Если выполнение этого условия оказывается достаточным для того, чтобы можно было пренебречь взаимодействием излучения с другими квантовыми состояниями атома, то атом рассматривается как двухуровневый. Для упрощения расчетов пренебрегают также конечностью времени когерентности, считая излучение монохроматичным с частотой ω, поскольку учет конечности ширины линии излучения при выполнении условий, обеспечивающих возможность рассматривать атом как двухуровневый, тривиален. По тем же соображениям волну можно считать линейно поляризованной.

Уравнение Шредингера. Длина электромагнитной волны много больше размеров атома, и поэтому во всем объеме атома напряженность электрического поля волны может быть принята постоянной и равной

$$\vec{\mathscr{E}} = \vec{\mathscr{E}}_0 \cos(\omega t). \qquad (48.1)$$

Потенциальная энергия электрона в электрическом поле напряженности $\mathscr{E}$ равна

$$V = -q\mathbf{r}\cdot\vec{\mathscr{E}} = -q\mathbf{r}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0\cos(\omega t) \quad (q = -e). \qquad (48.2)$$

где начало координат помещено в центр атома и $\mathbf{r}$ радиус-вектор электрона. Взаимодействием электрона с магнитным полем волны пренебрегаем, поскольку оно имеет релятивистский порядок малости по сравнению с электрическим взаимодействием. Обозначив оператор Гамильтона для электрона в атоме в отсутствие внешнего поля $\hat{H}^{(0)}$, запишем уравнение Шредингера в атоме при наличии внешнего поля (48.1) в виде

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}\Psi(\mathbf{r}, t)}{\mathrm{d}t} = [\hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t)]\,\Psi(\mathbf{r}, t), \qquad (48.3)$$

где

$$\hat{V}(t) = -q\hat{\mathbf{r}}\,\vec{\hat{\mathscr{E}}}_0\cos(\omega t) \qquad (48.4)$$

– оператор энергии взаимодействия, соответствующий классическому выражению энергии взаимодействия (48.2). Волновые функции стационарных состояний $\Psi_1(\mathbf{r})$ и $\Psi_2(\mathbf{r})$, относящихся к рассматриваемым уровням энергии, удовлетворяют уравнениям Шредингера, независимым от времени:

$$E_1\Psi_1 = \hat{H}^{(0)}\Psi_1, \quad E_2\Psi_2 = \hat{H}^{(0)}\Psi_2 \qquad (48.5)$$

Волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 ортонормированы. Волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющую (48.3), ищем в виде

$$\Psi(\mathbf{r},t)=a_1(t)\Psi_1(\mathbf{r})+a_2(t)\Psi_2(\mathbf{r}). \qquad (48.6)$$

Подставляя (48.6) в (48.3), получаем

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{da_1}{dt}\Psi_1-\frac{\hbar}{i}\frac{da_2}{dt}\Psi_2=$$
$$=a_1(\hat{H}^{(0)}+\hat{V})\Psi_1+a_2(\hat{H}^{(0)}+\hat{V})\Psi_2 \qquad (48.7)$$

Умножая слева (48.7) на Ψ_1^* и Ψ_2^* и интегрируя обе части равенства по пространственным переменным с учетом условия ортонормированности функции Ψ_1 и Ψ_2

$$\int\Psi_i^*\Psi_j\,dx\,dy\,dz=\delta_{ij}, \qquad (48.8)$$

находим

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{da_1}{dt}=a_1E_1+a_1V_{11}+a_2V_{12}, \qquad (48\,9)$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{da_2}{dt}=a_1V_{21}+a_2E_2+a_2V_{22}, \qquad (48\,10)$$

$$V_{ij}=\int\Psi_i^*\hat{V}\Psi_j\,dx\,dy\,dz \qquad (48\,11)$$

– матричные элементы оператора $\hat{V}$.

Решение уравнения Шредингера. Уравнения (48.9) и (48.10) упрощаются, если $V_{11}=0$ и $V_{22}=0$. Это обусловлено свойствами симметрии волновых функций Ψ_1 и Ψ_2. С учетом (48 4) выражение (48 11) может быть записано в виде

$$V_{ij}=-q\vec{\mathscr{E}}_0\cos(\omega t)\int\Psi_i^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\Psi_j(\mathbf{r})\,dx\,dy\,dz. \qquad (48.12)$$

Поскольку функции Ψ_i обладают определенной четностью и, следовательно, $\Psi_i^*(-\mathbf{r})\Psi_i(-\mathbf{r})=\Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r})$, замечаем, что

$$\int\Psi_i^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\Psi_i(\mathbf{r})\,dx\,dy\,dz=0 \qquad (48.13)$$

и поэтому с учетом (48.12) $V_{11}=0$, $V_{22}=0$. В результате этого уравнения (48.9) и (48.10) упрощаются:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{da_1}{dt}=a_1E_1+a_2V_{12},$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{da_2}{dt}=a_1V_{21}+a_2E_2 \qquad (48\,14)$$

Для решения этой системы уравнений перейдем к новым неизвестным функциям $b_1(t)$ и $b_2(t)$ по формулам

$$a_j(t)=b_j(t)\exp(-iE_jt/\hbar)\ (j=1,2) \qquad (48\,15)$$

Уравнения (48.14) принимают вид

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{db_1}{dt}=b_2V_{12}\exp[-i(E_2-E_1)t/\hbar]=$$
$$=b_2V_{12}\exp(-i\omega t),$$
$$-\frac{\hbar}{i}\frac{db_2}{dt}=b_1V_{21}\exp[i(E_2-E_1)t/\hbar]=$$
$$=b_1V_{21}\exp(i\omega t), \qquad (48\,16)$$

где $E_2-E_1=\hbar\omega$. Учитывая, что собственные функции определяются лишь с точностью до фазового множителя, можно всегда подходящим выбором этого фазового множителя сделать матричные элементы (48.12) вещественными числами и положить

$$V_{12}=V_{21}=2\hbar\Omega\cos(\omega t)=\hbar\Omega(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}), \qquad (48.17а)$$

где

$$2\hbar\Omega=-q\vec{\mathscr{E}}_0\int\Psi_1^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\Psi_2(\mathbf{r})\,dx\,dy\,dz=$$
$$=-q\vec{\mathscr{E}}_0\int\Psi_2^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\Psi_1(\mathbf{r})\,dx\,dy\,dz, \qquad (48.17б)$$

а множитель $2\hbar$ введен для удобства. Подставим (48.17) в (48.16):

$$i\frac{db_1}{dt}=\Omega b_2(1+e^{-2i\omega t}),$$
$$i\frac{db_2}{dt}=\Omega b_1(1+e^{2i\omega t}) \qquad (48\,18)$$

Величина Ω, имеющая размерность c^{-1}, в уравнении (48.18) определяет скорость изменения b_1 и b_2. При не очень больших амплитудах $\mathscr{E}_0$ электрического поля волны она достаточно мала по сравнению с ω. Это означает, что решение уравнения (48.18) представляет сравнительно мед-

ленное изменение b_1 и b_2, на которое накладываются быстрые колебания с частотой ω. От этих быстрых колебаний можно избавиться, произведя усреднение уравнения по периоду $2\pi/\omega$, в течение которого b_1 и b_2 изменяются незначительно и могут считаться постоянными В результате усреднения получаем

$$i\frac{db_1}{dt} = \Omega b_2, \quad i\frac{db_2}{dt} = \Omega b_2, \tag{48.19}$$

где $\langle e^{\pm 2i\omega t}\rangle = 0$. Представление решения этих уравнений в виде

$$b_1(t) = \cos(\Omega t), \quad b_2(t) = -i\sin(\Omega t) \tag{48.20}$$

обеспечивает нахождение двухуровневого атома при $t = 0$ в состоянии Ψ_1, поскольку $b_2(0) = 0$. С учетом (48.20) и (48.15) можно вместо (48.6) написать

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \cos(\Omega, t)\, e^{-iE_1 t/\hbar}\Psi_1(\mathbf{r}) - \\ - i\sin(\Omega t)\, e^{-iE_2 t/\hbar}\Psi_2(\mathbf{r}) \tag{48.21}$$

Очевидно, что $\Psi(\mathbf{r}, t)$ нормировано на единицу.

Обсуждение физического содержания решения. Из (48.21) следует, что с течением времени электрон переходит из состояния, описываемого волновой функцией Ψ_1, в состояние Ψ_2. Вероятность обнаружить его в состояниях *1* и *2* в момент времени t равна соответственно $\cos^2(\Omega t)$ и $\sin^2(\Omega t)$. Таким образом, электрон с частотой Ω осциллирует между состояниями.

Среднее значение дипольного момента

$$\mathbf{p} = -q\mathscr{E}\cdot\mathbf{r} \tag{48.22}$$

равно

$$\langle\mathbf{p}\rangle = \int\Psi^*\mathbf{p}\Psi\,dx\,dy\,dz = \\ = \mathbf{p}_{12}a_1^*a_2 + \mathbf{p}_{21}a_2^*a_1, \tag{48.23}$$

где

$$\mathbf{p}_{ij} = \int\Psi_i^*\mathbf{p}\Psi_j\,dx\,dy\,dz. \tag{48.24}$$

Учитывая, что $\mathbf{p}_{12} = \mathbf{p}_{21}$ и значения a_1 и a_2 по (48.22), можно представить (48.23) в виде

$$\langle\mathbf{p}\rangle = -\mathbf{p}_{12}\sin(2\Omega t)\sin(\omega t). \tag{48.25}$$

Следовательно,
дипольный момент осциллирует с частотой внешнего поля волны ω, а амплитуда этих осцилляций изменяется сравнительно медленно с частотой 2Ω.

Максимального значения дипольный момент достигает в тот момент времени, когда $\cos(\Omega t) = \sin(\Omega t) = 1/\sqrt{2}$.

49. Динамика спина в переменном магнитном поле

Описывается квантовая динамика спина в переменном магнитном поле

Постановка задачи. В § 38 был построен оператор спина и с его помощью полностью рассмотрено движение спина в постоянном магнитном поле, которое сводится к его прецессии. Проекция спина на направление индукции магнитного поля является интегралом движения Изменение направления спина на обратное не происходит

В переменном магнитном поле картина движения спина коренным образом изменяется и возможно изменение его направления на обратное.

Спин в магнитном поле имеет два энергетических состояний и, следовательно, является двухуровневой системой. Все двухуровневые квантовые системы обладают рядом общих свойств, которые, в частности, были рассмотрены в § 48 на примере двухуровневого атома. Спин в переменном магнитном поле ведет себя аналогично двухуровневому атому в переменном электрическом поле.

Будем считать, что составляющая магнитного поля по оси Z постоянна, а составляющая в плоскости XY изменяется со временем:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^0 + \mathbf{B}^{(1)}(t), \tag{49 1}$$

где

$$\mathbf{B}^{(0)} = (0,0,B_z^{(0)}), \mathbf{B}^{(1)}(t) = [B_x^{(1)}(t), B_y^{(1)}(t),0] \tag{49 2}$$

Оператор Гамильтона для спина в магнитном поле определяется формулой (38.4) и имеет вид

$$\hat{H} = -(q/m)(\mathbf{B}^{(0)} + \mathbf{B}^{(1)})\ \hat{\mathbf{s}} \tag{49.3}$$

Оператор спина $\hat{\mathbf{s}}$ выражается формулами (36.5)–(36.7). Напомним, что формулы (36.5)–(36.8) дают представление спина в базисе собственных векторов его Z-проекций.

Уравнение Шредингера. Зависящее от времени уравнение Шредингера с гамильтонианом (49.3) имеет вид

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left|\Psi(t)\right\rangle = \hat{H}\left|\Psi(t)\right\rangle, \tag{49.4}$$

где на основании (38.6)

$$\hat{H} = -\frac{q\hbar}{2m}\begin{pmatrix} B_z^{(0)} & B_x^{(1)} - iB_y^{(1)} \\ B_x^{(1)} + iB_y^{(1)} & -B_z^{(0)} \end{pmatrix} \tag{49 5}$$

В последующем для упрощения написания формул учтем, что $-q\hbar/(2m) = e\hbar/(2m_e) = \mu_B$ – магнетон Бора

Решение уравнения. Решение уравнения (49.4) ищем в виде

$$|\Psi(t)\rangle = a_+(t)|Z,+\rangle + a_-(t)|Z,-\rangle, \tag{49.6}$$

где $|Z,+\rangle$ и $|Z,-\rangle$ – базисные функции в собственном представлении оператора спина [см (36.2)]. Подставляя (49.6) в (49.4) и принимая во внимание (36.2), получаем

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = \mu_B\begin{pmatrix} B_z^{(0)} & B_x^{(1)} - iB_y^{(1)} \\ B_x^{(1)} + iB_y^{(1)} & -B_z^{(0)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \tag{49.7}$$

Тогда

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_+}{\mathrm{d}t} = \mu_B\left[B_z^{(0)}a_+ + \left(B_x^{(1)} - iB_y^{(1)}\right)a_-\right], \tag{49 8}$$

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_-}{\mathrm{d}t} = \mu_B\left[\left(B_x^{(1)} + iB_y^{(2)}\right)a_+ - B_z^{(0)}a_-\right].$$

Для упрощения дальнейших вычислений будем считать, что индукция магнитного поля в плоскости XY описывается формулами

$$B_x^{(1)} = B_0^{(1)}\cos(\omega t),\ B_y^{(1)} = B_0^{(1)}\sin(\omega t) \tag{49.9}$$

Отсюда

$$B_x^{(1)} \pm iB_y^{(1)} = B_0^{(1)}[\cos(\omega t) \pm \imath\sin(\omega t)] = B_0^{(1)}\exp(\pm \imath\omega t) \tag{49 10}$$

Введя обозначение $\mu_B B_z^{(0)} = E$, представим уравнения (49.8) в виде

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_+}{\mathrm{d}t} = Ea_+ + \mu_B B_0^{(1)}\exp(-\imath\omega t)a_-, \tag{49 11}$$

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}a_-}{\mathrm{d}t} = \mu_B B_0^{(1)}(\imath\omega t)a_+ - Ea_-.$$

Для решения (49 11) перейдем к новым неизвестным функциям $b_+(t)$ и $b_-(t)$ по формулам

$$a_+(t) = b_+(t)\exp[-\imath Et/\hbar],$$
$$a_-(t) = b_-(t)\exp[\imath Et/\hbar] \tag{49 12}$$

Полезно сравнить (49.12) с (48.15) и с последующим ходом решения уравнений в § 48 Подставляя (49.12) в (49.11), находим

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}b_+}{\mathrm{d}t} = \mu_B B_0^{(1)}\exp[-\imath(\omega - 2E/\hbar)\mathrm{t}]b_-, \tag{49.13}$$

$$-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\mathrm{d}b_-}{\mathrm{d}t} = \mu_B B_0^{(1)}\exp[\imath(\omega - 2E/\hbar)\mathrm{t}]b_+.$$

Особенно просто эти уравнения решаются при

$$\omega = 2E/\hbar, \tag{49 14}$$

когда они приобретают вид

$$\imath \frac{db_+}{dt} = \Omega b_-, \quad \imath \frac{db_-}{dt} = \Omega b_+, \tag{49 15}$$

где

$$\Omega = \mu_B B_0^{(1)}/\hbar \tag{49.16}$$

Решение уравнений (49.15), удовлетворяющих начальному условию $b_+(0) = 0$, задается формулами

$$b_+ = \sin(\Omega t), \; b_- = \imath \cos(\Omega t) \tag{49 17}$$

В решении (49.17) можно добавить еще общий произвольный множитель, который по условиям нормировки функции (49.6) на единицу полагаем равным единице. С учетом (49 17) и (49 12) волновая функция (49.6) принимает свою окончательную форму:

$$|\Psi(t)\rangle = \sin(\Omega t)\exp(-\imath Et/\hbar)|Z, +\rangle + \\ + \imath\cos\Omega t\exp(\imath Et/\hbar)|Z, -\rangle. \tag{49 18}$$

Вычисление средних значений оператора спина проводится аналогично тому, как это сделано в § 38 [см. (38.13), (38.15)]. В результате вычислений средних в состоянии $|\Psi(t)\rangle$ находим

$$\langle \hat{s}_z \rangle = (\hbar/2)[\sin^2(\Omega t) - \cos^2(\Omega t)] = \\ = (-\hbar/2)\cos(2\Omega t), \tag{49,19}$$

$$\langle \hat{s}_x \rangle = -(\hbar/2)\sin(2\Omega t)\sin(2Et/\hbar), \tag{49 20}$$

$$\langle \hat{s}_y \rangle = (\hbar/2)\sin(2\Omega t)\cos(2Et/\hbar). \tag{49 21}$$

Прецессия спина. Формула (49.19) показывает, что Z-проекция спина осциллирует с частотой 2Ω между положительным и отрицательным направлениями. Из (49 20) и (49.21) следует, что в плоскости XY проекция спина вращается вокруг оси Z с частотой $2E/\hbar$ и модулируется по величине с частотой 2Ω. Это означает, что

спин осуществляет прецессионное движение вокруг оси Z с частотой $2E/\hbar$ и одновременно изменяет с частотой 2Ω угол между «своим направлением» и осью Z Так образуется аналогия между движением спина в магнитном поле и движением гироскопа, на который действует момент внешних сил, стремящихся изменить угол прецессии гироскопа.

50. Теория дисперсии

Дается постановка задачи теории дисперсии и решение соответствующей квантово-механической задачи

Задача теории дисперсии. Из классической электродинамики известно, что показатель преломления n среды связан с *диэлектрической восприимчивостью* $\varkappa$ среды соотношением

$$n^2 - 1 = \varkappa, \tag{50 1}$$

причем $\varkappa$ связано с поляризованностью $\mathbf{P}$ и напряженностью электрического поля $\vec{\mathscr{E}}$ равенством

$$\mathbf{P} = \varkappa\varepsilon_0\vec{\mathscr{E}}, \tag{50 2}$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная. Однако поляризованность $\mathbf{P}$ равна сумме *дипольных электрических моментов* $\mathbf{p}$ отдельных атомов, находящихся в единице объема:

$$\mathbf{P} = \Sigma\mathbf{p} \tag{50.3}$$

Электрический момент $\mathbf{p}$ каждого атома можно разбить на две части:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2.$$

Здесь первая часть не зависит от напряженности внешнего поля и ориентирована беспорядочно, так что вклад от этой части в сумму (50 3) равен в среднем нулю. Вторая часть $\mathbf{p}_2$ индуцируется внешним полем и

направлена по напряженности поля:

$$\mathbf{p}_2 = \alpha\varepsilon_0\vec{\mathscr{E}}, \qquad (50.4)$$

где α – атомная диэлектрическая восприимчивость. Подставляя (50.4) в (50.3) и сравнивая результат с (50.2), находим

$$\varkappa = N\alpha, \qquad (50\ 5)$$

где N – концентрация атомов. Задача теории дисперсии заключается в вычислении показателя преломления n, т. е. величин α и $\varkappa$.

Нахождение волновой функции. Считая падающий на атом свет монохроматическим, а длину его волны – много большей размеров атома или молекулы, можно электрическое поле световой волны в атоме (или молекуле) представить в виде

$$\vec{\mathscr{E}} = \vec{\mathscr{E}}_0\cos(\omega t). \qquad (50.6)$$

При решении задачи поле световой волны рассматривается как возмущение, причем, очевидно, энергия возмущения равна

$$V = -q\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}\cos(\omega t)\ (q = -e) \qquad (50.7)$$

Действие магнитного поля световой волны на движение электрона имеет порядок v/c и в нерелятивистском случае перенебрежимо мало. Тогда уравнение Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}^{(0)}\right)\Psi = V\Psi, \qquad (50\ 8)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ – невозмущенный гамильтониан, собственные функции которого $\Psi_n^{(0)}$ и собственные значения $E_n^{(0)}$ известны.

Пусть до момента $t = 0$, когда на атом начала действовать световая волна, он находился в стационарном состоянии $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$. Решение $\Psi_n(\mathbf{r}, t)$ уравнения (50.8) будем искать в виде

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \Psi_n^{(0)}(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\imath\omega_n t} + f_n(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\imath(\omega_n - \omega)t} + \varphi_n(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\imath(\omega_n + \omega)t}, \qquad (50\ 9)$$

где $\omega_n = E_n^{(0)}/\hbar$, а функции f_n и φ_n считаются того же порядка малости, что и возмущение. Подставляя (50.9) в (50.8) и ограничиваясь членами первого порядка малости, получаем

$$\mathrm{e}^{\imath\omega t}[\hbar(\omega_n - \omega) - \hat{H}^{(0)}]f_n + \mathrm{e}^{-\imath\omega t}[\hbar(\omega_n + \omega) - \hat{H}^{(0)}]\varphi_n = -q\vec{\mathscr{E}}_0\cdot\mathbf{r}\,[(\mathrm{e}^{\imath\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})/2]\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \qquad (50.10)$$

Приравнивая между собой члены при одинаковых экспоненциальных множителях, находим для определения f_n и φ_n следующие уравнения:

$$[\hbar(\omega_n - \omega) - \hat{H}^{(0)}]f_n = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\cdot\mathrm{r}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \qquad (50.11а)$$

$$[\hbar(\omega_n + \omega) - \hat{H}^{(0)}]\varphi_n = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \qquad (50\ 11б)$$

Представив искомые функции в виде

$$f_n = \sum_m A_{nm}\Psi_m^{(0)}, \qquad (50\ 12а)$$

$$\varphi_n = \sum_m B_{nm}\Psi_m^{(0)} \qquad (50\ 12б)$$

и подставляя эти выражения в (50.11), получаем

$$\hbar\sum_m(\omega_n - \omega_m - \omega)A_{nm}\Psi_m^{(0)} = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}), \qquad (50.13а)$$

$$\hbar\sum_m(\omega_n - \omega_m + \omega)B_{nm}\Psi_m^{(0)} = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \qquad (50.13б)$$

После умножения (50.13) на $\Psi_k^{(0)*}$ и интегрирования по всему пространству с учетом ортонормированности функций находим уравнения для определения коэффициентов A_{nk} и B_{nk}

$$\hbar(\omega_n - \omega_k - \omega)A_{nk} = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}_{kn}^{(0)}, \qquad (50.14а)$$

$$\hbar(\omega_n - \omega_k + \omega)B_{nk} = -(q/2)\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{r}_{kn}^{(0)}, \qquad (50.14б)$$

где

$$\mathbf{r}_{kn}^{(0)} = \int\Psi_k^{(0)}\mathbf{r}\Psi_n^{(0)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \qquad (50.15)$$

– матричные элементы радиуса-вектора **r**. Решение уравнений (50.14) выражается формулами

$$A_{nk} = -\vec{\mathscr{E}}_0 \cdot \mathbf{p}_{kn}^{(0)}/[2\hbar(\omega_{nk} - \omega)], \qquad (50\,16а)$$

$$B_{nk} = -\vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{p}_{kn}^{(0)}/[2\hbar(\omega_{nk} + \omega)], \qquad (50\,16б)$$

где $\omega_{nk} = \omega_n - \omega_k$ – собственные частоты излучения атома, $\mathbf{p}_{nk}^{(0)} = q\mathbf{r}_{nk}^{(0)}$ – матричный элемент вектора электрического дипольного момента. С учетом (50.16) и (50 12) выражение (50.9) можно записать в виде

$$\Psi_n(\mathbf{r},t) = \left\{\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) - (2\hbar)^{-1}\sum_m \vec{\mathscr{E}}_0\ \mathbf{p}_{mn}^{(0)} \times \right.$$

$$\left. \times \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{nm} - \omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{nm} + \omega}\right]\Psi_m^{(0)}(\mathbf{r})\right\} e^{-i\omega_n t}. \qquad (50.17)$$

Атомная диэлектрическая восприимчивость. Чтобы вычислить коэффициент атомной диэлектрической восприимчивости по формуле (50 4), необходимо найти электрический дипольный момент системы, индуцируемый световой волной. Для этого необходимо определить

$$\mathbf{p}_{nn} = q\int \Psi_n^*(\mathbf{r},t)\,\mathbf{r}\,\Psi_n(\mathbf{r},t)\,dx\,dy\,dz \qquad (50.18)$$

с точностью до величин, линейных по $\mathscr{E}_0$. Учитывая, что

$$\Psi_n^*\Psi_n = \Psi_n^{(0)*}\Psi_n^{(0)} - (2\hbar)^{-1}\sum_m (W_{nm}\Psi_n^{(0)*}\Psi_m^{(0)} +$$

$$+ W_{nm}^*\Psi_m^{(0)*}\Psi_n^{(0)}), \qquad (50.19а)$$

где

$$W_{nm} = \mathbf{p}_{mn}\cdot\vec{\mathscr{E}}_0[e^{i\omega t}/(\omega_{nm} - \omega) +$$

$$+ e^{-i\omega t}/(\omega_{nm} + \omega)], \qquad (50\,19б)$$

получаем

$$\mathbf{p}_{nn} = \mathbf{p}_{nn}^{(0)} - (2\hbar)^{-1}\sum(W_{nm}\mathbf{p}_{nm}^{(0)} + W_{nm}^*\mathbf{p}_{nm}^{(0)*}). \qquad (50.20)$$

Чтобы перейти к величине $\varkappa$ [см. (50.2)], необходимо произвести суммирование по всем молекулам, находящимся в единице объема. При этом результирующий момент единицы объема будет направлен по электрическому вектору световой волны, поскольку это направление является единственно выделенным. Пусть для определенности электрический вектор световой волны направлен вдоль оси Y. Тогда из (50.20) найдем

$$\mathscr{P} = \mathbf{P}_y = N(\mathbf{p}_{nn})_y =$$

$$= Nq\{y_{nn}^{(0)} - [q/(2\hbar)]\sum_m (F_{nm} + F_{nm}^*)\mathscr{E}_0|y_{nm}^{(0)}|^2\},$$

$$F_{nm} = e^{i\omega t}/(\omega_{nm} - \omega) + e^{-i\omega t}/(\omega_{nm} + \omega), \qquad (50\,21)$$

где $y_{mn} = y_{nm}^*$. Принимая во внимание, что

$$F_{nm} + F_{nm}^* = 4\omega_{nm}\cos(\omega t)/(\omega_{nm}^2 - \omega^2), \qquad (50\,22)$$

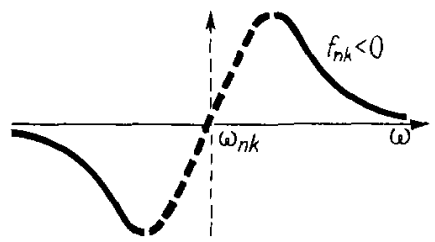
можно выражение (50.21) переписать:

$$\mathscr{P} = Nq\left\{y_{nn}^{(0)} - \frac{2q}{\hbar}\sum_m \frac{\omega_{nm}|y_{nm}|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2}\mathscr{E}_0\cos(\omega t)\right\} \qquad (50\,23)$$

При выводе этой формулы была допущена непоследовательность, которая заключается в следующем. Учтено, что направление вектора вдоль электрической напряженности поля (ось Y) является выделенным и закрепленным в пространстве. Собственные же функции, с помощью которых вычислялись матричные элементы, найдены относительно некоторых осей, твердо закрепленных относительно атомов. Однако, поскольку атомы ориентированы произвольно относительно выделенного направления, среднее значение квадрата координаты вдоль выделенного направления ничем не отличается от среднего значения квадрата координаты в любом другом направлении. Учитывая, что

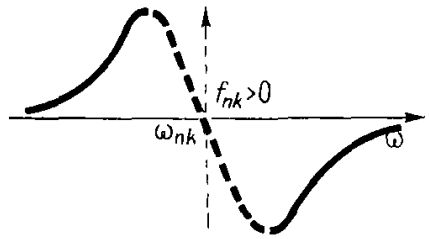
$$\langle y^2\rangle = \langle x^2\rangle = \langle z^2\rangle = \langle r^2\rangle/3,$$

$$\langle y\rangle = \langle x\rangle = \langle z\rangle = 0, \qquad (50.24)$$



86

Отрицательная дисперсия



87

Аномальная дисперсия

имеем

$$\mathcal{P} = \left\{\frac{2Ne^2}{3\hbar}\sum_m \frac{\omega_{mn}|\mathbf{r}_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2}\right\}\mathcal{E}(t) \quad (l = -q), \tag{50 25}$$

где $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$ и принято во внимание равенство (50.6). Сравнивая (50 25) с (50 2), получаем

$$n^2 - 1 = \frac{2e^2N}{3\hbar\varepsilon_0}\sum_m \frac{\omega_{mn}|\mathbf{r}_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} \tag{50 26}$$

Для сравнения с классической теорией это равенство удобно переписать так:

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{m_e\varepsilon_0}\sum_m \frac{Nf_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2}, \tag{50.27а}$$

где

$$f_{mn} = [2m_e/(3\hbar)]\,\omega_{mn}|\mathbf{r}_{mn}|^2 \tag{50.27б}$$

– *силы осцилляторов*, причем m_e – масса электрона Из сравнения (50.27) с (50 1) и (50 5) находим коэффициент атомной диэлектрической восприимчивости.

$$\alpha = \frac{e^2}{m_e\varepsilon_0}\sum \frac{f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2}. \tag{50 28}$$

В классической теории вместо (50.27а) известна формула

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{m_e\varepsilon_0}\sum_i \frac{N_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \tag{50 29}$$

где ω_i собственные частоты колебаний электронов в атомах (собственные частоты «атомных осцилляторов»), N_i – концентрация осцилляторов, имеющих собственную частоту ω_i Таким образом, из смысла величин N_i следует, что они должны быть целыми положительными числами. В квантовой теории величины Nf_{mn} имеют другой смысл, нежели величины N_i в классической теории Сумма дисперсионных членов вида $f_{mn}/(\omega_{mn}^2 - \omega^2)$ имеется в квантовой теории и в случае одного электрона При этом выполняется *правило сумм для сил осцилляторов*

$$\sum_m f_{mn} = 1 \tag{50 30а}$$

Это равенство доказывается на основе полноты системы собственных функций, относительно которых вычисляются матричные элементы. В классической теории вместо (50.30а) выполняется соотношение

$$\sum_i (N_i/N) = 1. \tag{50.30б}$$

Величины N_i/N могут быть только положительными.

В квантовой же теории сила осцилляторов (50 27б) может принимать и отрицательные значения Это будет в том случае, когда атом находится в возбужденном состоянии n и среди состояний m будут такие, для которых $\omega_{mn} < 0 (E_m^{(0)} < E_n^{(0)})$. При этом показатель преломления с увеличени-

ем частоты уменьшается, вместо того чтобы увеличиваться.

Это явление называется *отрицательной дисперсией* (рис 86) Не следует эту отрицательную дисперсию путать с аномальной дисперсией (рис 87), которая объясняется классической теорией и наблюдается лишь в окрестности собственных частот атомов. Отрицательная же дисперсия существует вне окрестности собственных частот.

51. Комбинационное рассеяние

Описываются процессы, приводящие к комбинационному рассеянию света

Дипольное приближение. Электрические свойства нейтральной системы характеризуются в первом приближении ее дипольным моментом Поэтому при рассмотрении взаимодействия электрически нейтральной квантовой системы (атома, молекулы и т д.) последняя в первом приближении характеризуется ее дипольным моментом (см § 50) Однако все вычисления можно провести без всяких изменений и для другой квантовой системы, если под дипольным моментом и волновыми функциями $\Psi_n^{(0)}$ понимать дипольный момент и волновые функции этой системы. Поэтому целесообразно в этой главе описать комбинационное рассеяние, несмотря на то что оно является типично молекулярным.

Рэлеевское рассеяние. Падающая на квантовую систему световая волна индуцирует в ней состояние, описываемое волновой функцией (50 17). В этом состоянии в квантовой системе индуцируется электрический дипольный момент (50 20). Отметим, что расчеты были проведены в предположении справедливости представления энергии взаимодействия квантовой системы и электромагнитного поля в виде (50.7), что справедливо лишь при условии малости области эффективного взаимодействия по сравнению с длиной световой волны. Из (50 20) с учетом (50.19а) следует, что дипольный момент осциллирует с частотой падающего света и благодаря этому в свою очередь излучает свет этой же частоты, который называется *рассеянным*. Таким образом, процесс рассеяния света сводится к переизлучению энергии, поглощенной квантовой системой из падающего на него светового потока. При этом частота рассеянного света равна частоте падающего. Такое рассеяние называется *рэлеевским*.

Комбинационное рассеяние. Наряду с рассеянием без изменения частоты возбужденная световой волной квантовая система может в определенных условиях переизлучать энергию с изменением частоты. Это излучение с изменением частоты обусловливает некогерентное рассеяние света, поскольку вследствие различия частот падающего и рассеянного излучений между ними не может существовать никакого определенного фазового соотношения. Некогерентное рассеяние с изменением частоты называется *комбинационным*. Оно было открыто Раманом и Кришнаном в жидкостях и газах и независимо Мандельштамом и Ландсбергом в твердых телах.

Под действием света в квантовой системе из состояния $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t}$ возбуждается состояние $\Psi_n(\mathbf{r},t)$, описываемое формулой (50.17) Из состояния $\Psi_k^{(0)}(\mathbf{r})\exp(-i\omega_k t)$ под действием света возникает состояние $\Psi_k(\mathbf{r},t)$, описываемое формулой (50 17) с заменой в ней индекса n на индекс k. Между этими возбужденными состояниями возможны переходы с излучением. Вме-

сто (50.19) получаем

$$\Psi_k^*\Psi_n = \Psi_k^{(0)*}\Psi_n^{(0)}\exp(\imath\omega_{kn}t) -$$

$$- [\exp(\imath\omega_{kn}t)/(2\hbar)]\sum_m [W_{km}\Psi_k^{(0)*}\Psi_m^{(0)} +$$

$$+ W_{km}^*\Psi_m^{(0)*}\Psi_k^{(0)}] \qquad (51.1)$$

и, следовательно, для матричного элемента электрического момента перехода $\mathbf{p}_{kn}$ между состояниями n и k вместо (50.20) имеем

$$\mathbf{p}_{kn} = \mathbf{p}_{kn}^{(0)}\exp(\imath\omega_{kn}t) - [\exp(\imath\omega_{kn}t)/(2\hbar)] \times$$

$$\times \sum_m [W_{km}\mathbf{p}_{km}^{(0)} + W_{km}^*\mathbf{p}_{km}^{(0)}] = \mathbf{p}_{kn}^{(0)}\exp(\imath\omega_{kn}t) -$$

$$- [1/(2\hbar)]\sum_m \left[\frac{(\mathscr{E}_0\,\mathbf{p}_{mn}^{(0)})\mathbf{p}_{km}^{(0)}}{\omega_{km}+\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0^*\,\mathbf{p}_{mk}^{(0)*})\mathbf{p}_{km}^{(0)*}}{\omega_{km}-\omega}\right] \times$$

$$\times \exp[-\imath(\omega - \omega_{kn})t]. \qquad (51\,2)$$

Значит, кроме частоты излучения ω_{kn}, совпадающей с частотой излучения рассматриваемой системы в отсутствие внешней световой волны, излучаются также частоты

$$\omega_{\text{ком}} = \omega \pm \omega_{km} \qquad (51.3)$$

Таким образом, в рассеянном свете наряду с частотой ω падающего света имеются частоты $\omega_{\text{ком}}$. Из (51.3) видно, что частота комбинационного рассеяния является комбинацией частоты ω падающего света и частот ω_{km}, характерных для квантовой системы. Этим объясняется название «комбинационное» для такого вида рассеяния. В иностранной литературе оно чаще называется *рамановским рассеянием*.

В опытах Рамана и Кришнана величины ω_{kn} являлись частотами молекулярных колебаний молекул жидкости и газа, а в опытах Мандельштама и Ландсберга – молекул кристалла. Здесь использовано выражение «молекулярных колебаний молекул», чтобы отметить, что речь идет не о колебательном движении молекулы как целого, а о колебаниях частей молекулы.

«Переизлучение энергии» в квантовой теории сводится к представлению о рассеянии как о поглощении падающего на систему фотона с последующим испусканием рассеянного фотона. Энергетический спектр молекулы образуется электронным спектром входящих в нее атомов и колебательными и вращательными уровнями энергии молекулы. Колебательные движения и вращательные движения молекулы квантованы и соответствующие энергетические уровни дискретны. Комбинационное рассеяние образуется в результате переходов между колебательными уровнями. Разность энергий между соседними уровнями равна $\hbar\Omega$. Если молекула поглощает падающий фотон с энергией $\hbar\omega$, то может случиться, что энергия $\hbar\Omega$ будет затрачена для перехода молекулы на более высокой энергетический уровень. Оставшаяся энергия $(\hbar\omega - \hbar\Omega) = \hbar(\omega - \Omega)$ испускается в виде рассеянного фотона частоты $\omega - \Omega$. При переходе из возбужденного по колебательным уровням энергии состояния на более низкий энергетический уровень молекула может освободившуюся при этом энергию $\hbar\Omega$ передать рассеиваемому фотону, энергия которого при этом равна $\hbar\omega + \hbar\Omega = \hbar(\omega + \Omega)$, т. е. частота фотона увеличивается. В спектре комбинационного рассеяния линии излучения с уменьшением частоты называются *стоксовыми*, а с увеличением частоты – *антистоксовыми*. При не очень высоких температурах молекулы по энергиям распределены в соответствии с распределением Больцмана и число молекул, способных принять участие в образовании стоксовых компонент комбинационного рассеяния, больше, чем в образовании

антистоксовых. Поэтому интенсивность стоксовых компонент больше антистоксовых При увеличении температуры эта разность уменьшается из-за относительного увеличения числа возбужденных молекул, способных принять участие в образовании антистоксовых компонент.

Сказанное выше о комбинационном рассеянии света, возникающем за счет колебательных уровней молекулы, может быть распространено и на вращательные уровни У вращательного спектра комбинационного рассеяния света наблюдаются аналогичные закономерности Вращательный спектр комбинационного рассеяния света представляет собой последовательность практически равноотстоящих друг от друга линий, симметрично расположенных относительно линии с частотой возбуждающего света Частоты линий являются комбинациями вращательных частот молекулы и частоты возбуждающего света.

Интенсивность линий комбинационного рассеяния обусловливается его вероятностью

$$P = aI_0(b + I),$$

где a и b – постоянные, I_0 и I – интенсивности возбуждающего и рассеянного излучений При небольших интенсивностях возбуждающего излучения член aI_0I весьма мал и им можно пренебречь

Интенсивность линий комбинационного рассеяния света зависит от частоты возбуждающего света. При больших расстояниях по частотам от области электронного поглощения молекул она пропорциональна ω^4, а при приближении к полосе электронного поглощения происходит более быстрый рост интенсивности комбинационного рассеяния света.

Линии комбинационного рассеяния света частично поляризованы, причем различные спутники одной и той же возбуждающей линии имеют различную степень поляризации, но характер поляризации стоксова и антистоксова спутников всегда одинаков.

При увеличении интенсивности возбуждающего света возникает вынужденное комбинационное рассеяние света. Оно обусловлено тем, что возникшее в результате рассеяния излучение на комбинационных частотах в свою очередь становится возбуждающим излучением, которое действует на молекулы рассеивателя Благодаря этому в молекулах происходит раскачка колебаний, приводящая к усилению переизлучения на комбинационных частотах. Если рассмотреть этот процесс в классической модели излучения по этапам, то он развивается следующим образом. Суммарное электрическое поле падающей и рассеянной волн вызывает поляризацию молекулы, а возникающий при этом дипольный момент молекулы пропорционален суммарной напряженности электрического поля падающей и рассеянной волн, т.е. колеблется с соответствующей комбинационной частотой. Благодаря этому потенциальная энергия взаимодействия ядер в молекуле изменяется на величину, пропорциональную произведению дипольного момента на квадрат суммарного электрического поля.

Такое заключение можно сделать по аналогии с теми соображениями, которые следуют из рассмотрения квадратичного эффекта Штарка (см. § 47). Вследствие изменения потенциальной энергии ядер на них действует дополнительная внешняя сила, которая содержит компоненту с разностной частотой $\Delta\omega$, которая вызывает резонансное возбуждение коле-

баний атомов на этой частоте. Это резонансное возбуждение колебаний атомов приводит к увеличению интенсивности комбинационного рассеяния Это усилившееся комбинационное рассеяние посредством описанной цепочки процессов приводит к дальнейшему увеличению своей интенсивности и т. д. Таким образом, рассеянный свет посредством воздействия на молекулы стимулирует усиление своей интенсивности. Этот процесс при больших интенсивностях возбуждающего первоначального излучения действует весьма интенсивно, в результате чего интенсивность рассеянного на комбинационных частотах излучения становится почти равной интенсивности возбуждающего первоначального излучения. Комбинационное рассеяние света при существенной роли описанного выше механизма рассеяния называется *вынужденным* (или *стимулированным*) *комбинационным рассеянием*

Комбинационное рассеяние света является очень эффективным методом исследования строения молекул и их электромагнитных свойств Существенным моментом при этом является то обстоятельство, что спектр комбинационного рассеяния света и инфракрасный спектр поглощения не совпадают ввиду того, что они определяются различными правилами отбора. Сравнение спектра комбинационного рассеяния света и инфракрасного спектра одной и той же молекулы позволяет сделать заключение о симметрии нормальных колебаний. Из анализа симметрии нормальных колебаний можно сделать суждение о симметрии молекулы в целом и ее структуре В физике твердого тела методами комбинационного рассеяния света эффективно изучаются вопросы, связанные с экситонами Спектры комбинационного рассеяния позволяют надежно идентифицировать соединения и обнаруживать их в смесях Особенно значительно повысилась эффективность комбинационного рассеяния света в научных исследованиях после появления мощных лазерных источников излучения Лазерные источники позволили проводить исследования в малых объемах и при малых количествах исследуемого вещества.

Задачи

10.1. Найти расщепление терма $^1D_2$ в магнитном поле 20 Тл

10.2. На сколько компонент расщепится в опыте Штерна и Герлаха пучок атомов, находящихся в состоянии $^2D_{3,2}$?

10.3. Схема расщепления уровней главной серии натрия приведена на рис 83 Длины волн дублета, возникающего в результате перехода $3P \to 3S$, равны 589,593 и 588,996 нм Пользуясь схемой расщепления уровней в магнитном поле, найти индукцию магнитного поля, при которой нижний подуровень терма $^2P_{3,2}$ сольется с верхним подуровнем терма $^2P_{1,2}$

10.4. Сколько ориентаций орбитального магнитного момента μ_l возможно для d-состояния электрона?

10.5. Найти нормальное зеемановское расщепление линии с $\lambda = 500$ нм в спектре газообразного водорода, находящегося в магнитном поле с индукцией 0,8 Тл

Ответы

10.1. $0{,}23 \cdot 10^{-3}$ эВ **10.2.** 4 **10.3.** 16 Тл **10.4.** 5 **10.5.** 0,941 нм

52
Атом гелия

53
Приближенные методы расчета сложных атомов

54
Электронные конфигурации и идеальная схема заполнения оболочек

55
Периодическая система элементов Менделеева

56
Трансурановые элементы

57
Рентгеновские спектры

11

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Главный физический фактор, обусловливающий специфику свойств многоэлектронных атомов, сводится к доминирующей роли многочастичных взаимодействий – каждый электрон взаимодействует не только с ядром, но и со всеми другими электронами атома Это обстоятельство не приводит к каким-либо усложнениям в формулировке и постановке теоретических задач, но усложняет их решение, которое должно быть самосогласованным

52. Атом гелия

Излагается элементарная теория атома, электронная оболочка которого образована двумя электронами Рассматриваются основные физические понятия, специфичные для многоэлектронных атомов

Непригодность старой теории Бора. Простейшим после атома водорода является атом гелия, электронная оболочка которого состоит из двух электронов. Однако, несмотря на сравнительную простоту атома гелия, попытки построить его теорию в рамках старой теории Бора не увенчались успехом. В дальнейшем стало ясно, что старая теория Бора в принципе не могла дать решения проблемы атома гелия. Это обусловлено главным образом двумя обстоятельствами. Во-первых, квантовая теория Бора не позволяет учесть наличие обменной энергии, существование которой является чисто квантовым эффектом. А обменная энергия в многоэлектронных системах, в том числе и в атоме гелия, играет существенную роль. Во-вторых, старая теория Бора не учитывает наличие спина у электрона. Эффекты, связанные со спином, существенны для многоэлектронных систем, и без их учета невозможно полное объяснение многих особенностей этих систем.

Уравнение Шредингера. Движение частицы в потенциальном поле описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \qquad (52\,1а)$$

где

$$\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + \hat{E}_п \qquad (52.1б)$$

– гамильтониан частицы, т. е. ее полная энергия, выраженная как функция импульса и координаты. Импульс и координата рассматриваются как операторы в соответствии с их определениями (18.3) и (18.7). Если уравнение (52.1а) для одной частицы расписать более подробно, то оно имеет вид

$$\nabla^2\Psi + (2m/\hbar^2)(E - E_п)\Psi = 0. \qquad (52.2)$$

В атоме гелия имеется два электрона. Полная энергия системы слагается из следующих частей:

а) кинетических энергий обоих электронов

$$E_{к1} = p_1^2/(2m),\ E_{к2} = p_2^2/(2m),$$

б) потенциальных энергий обоих электронов в одном и том же поле ядра атома

$$E_{п1}(\mathbf{r}_1),\ E_{п2}(\mathbf{r}_2),$$

где $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ – радиусы-векторы первого и второго электрона;

в) энергии взаимодействия между электронами

$$E_{п12} = E_{п21} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12}) = e^2/(4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

где r_{12} – расстояние между электронами. Таким образом, гамильтониан системы

$$\hat{H} = \hat{p}_1^2/(2m) + \hat{p}_2^2/(2m) + E_п(\mathbf{r}_1) + E_п(\mathbf{r}_2) + E_{п12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \qquad (52.3)$$

Естественно считать, что уравнение Шредингера для системы из двух электронов имеет вид (52.1), но с выражением для $\hat{H}$ по формуле (52.3). Волновая функция Ψ при этом зависит от координат обоих электронов, т. е. от шести переменных. Таким образом, вместо уравнения (52.2) получаем следующее уравнение Шредингера для определения волновой функции $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$\nabla_1^2\Psi + \nabla_2^2\Psi + (2m/\hbar^2)[E - E_{п1}(\mathbf{r}_1) - E_{п2}(\mathbf{r}_2) - E_{п12}]\Psi = 0, \qquad (52.4а)$$

где

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2},$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}. \qquad (52.4б)$$

Физическая интерпретация волновой функции Ψ аналогична той, которая была дана в случае одного электрона: $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ – плотность вероятности найти первый и второй электроны соответственно в точках с радиусами-векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$.

Задача состоит в том, чтобы найти собственные значения и собственные функции уравнения (52 4). Требования, налагаемые на собственную функцию, те же, что и в случае одного электрона.

Решение задачи в случае пренебрежения взаимодействием между электронами и без учета спинов электронов. Точное решение уравнения (71 4а) – очень сложная задача. Первым шагом в ее решении является выделение главных, определяющих, взаимодействий. Энергия взаимодействия каждого из электронов с ядром больше, чем энергия взаимодействия электронов друг с другом. Поэтому в первом приближении можно пренебречь энергией взаимодействия $E_{п12}$ и вместо (52.4а) рассматривать уравнение

$$\nabla_1^2\Psi + \nabla_2^2\Psi + (2m/\hbar^2)(E - E_{п1} - E_{п2})\Psi = 0, \qquad (52\,5)$$

где $E_{п1} = E_{п1}(\mathbf{r}_1)$ и $E_{п2} = E_{п2}(\mathbf{r}_2)$ потенциальные энергии первого и второго электронов.

Поскольку взаимодействие между электронами не учитывается, каждый из электронов считается движущимся в поле ядра совершенно независимо от движения другого электрона. Следовательно, вероятность его нахождения в той или иной точке пространства и его энергия не зависят от соответствующих вероятностей и энергии другого электрона. Значит, энергия двух электронов равна сумме энергий электронов:

$$E = E_a(1) + E_b(2), \qquad (52.6)$$

где $E_a(1)$ – энергия первого электрона, находящегося в состоянии a; $E_b(2)$ – энергия второго электрона, находящегося в состоянии b. Вероятность осуществления двух независимых событий равна произведению вероятностей осуществления каждого из событий. Учитывая интерпретацию волновой функции Ψ и независимость движений электронов, можно написать

$$\Psi(1, 2) = \Psi_a(1)\Psi_b(2), \qquad (52\,7)$$

где $\Psi_a(1) = \Psi_a(\mathbf{r}_1)$, $\Psi_b(2) = \Psi_b(\mathbf{r}_2)$ – соответственно волновые функции первого и второго электронов, находящихся в состояниях a и b. Подставляя (52.6) и (52.7) в (52.5), находим

$$\Psi_b(2)\{\nabla_1^2\Psi_a(1) + (2m/\hbar^2)[E_a(1) - E_{п1}]\Psi_a(1)\} + \Psi_a(1)\{\nabla_2^2\Psi_b(2) + (2m/\hbar^2)[E_b(2) - E_{п2}]\Psi_b(2)\} = 0 \qquad (52\,8)$$

Учитывая, что функция $\Psi_a(1)$ независима от $\Psi_b(2)$, из (52.8) получаем

$$\nabla_1^2\Psi_a(1) + (2m/\hbar^2)[E_a(1) - E_{п1}]\Psi_a(1) = \lambda\Psi_a(1), \qquad (52.9а)$$

$$\nabla_2^2\Psi_b(2) + (2m/\hbar^2)[E_b(2) - E_{п2}]\Psi_b(2) = -\lambda\Psi_b(2), \qquad (52\,9б)$$

где λ – произвольная постоянная. Можно считать, что эта постоянная включена в величины E_a и E_b. Поэтому уравнения (52.9а) и (52.9б) для определения волновых функций $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$ и собственных значений $E_a(1)$ и $E_b(2)$ принимают вид

$$\nabla_1^2\Psi_a(1) + (2m/\hbar^2)(E_a - E_{п1})\Psi_a(1) = 0, \qquad (52.10а)$$

$$\nabla_2^2\Psi_b(2) + (2m/\hbar^2)(E_b - E_{п2})\Psi_b(2) = 0. \qquad (52\,10б)$$

Это уравнение движения электрона в кулоновском поле ядра с зарядом

$+2e$, которое было подробно рассмотрено в задаче о водородоподобном атоме. Собственные функции и собственные значения задаются формулами (30 39а) и (30 24а) Электроны могут находиться в различных состояниях независимо друг от друга. Распределение вероятностей местоположения электронов независимо друг от друга и для каждого электрона совпадает с распределением вероятностей в водородоподобном атоме Полная энергия равна сумме энергий электронов. Энергетические уровни каждого из электронов совпадают с энергетическими уровнями водородоподобного атома. Однако такая сравнительно простая картина существенно изменяется, если принять во внимание взаимодействия электронов и их спины

Тождественность различных электронов. Электрон является точечной частицей с определенной массой и спином. Все физические свойства различных экземпляров электронов аналогичны друг другу. Поэтому если один из электронов заменить другим, то в любой ситуации ничего не изменится.

Обменное вырождение. Волновая функция (52.7) представляет решение уравнения (52.5) с собственным значением энергии $E = E_a + E_b$. Очевидно, что из-за идентичности электронов ничего не изменится, если электрон *2* поместить в состояние *a*, занимаемое электроном *1*, а электрон *1* – в состояние *b*, занимаемое электроном *2*, т. е. ничего не изменится, если электроны поменять местами. Следовательно, волновая функция, получающаяся в результате такой перемены мест электронов, также является решением уравнения (52 5). Таким образом, наряду с волновой функцией (52.7) решением уравнения (52.5) будет волновая функция

$$\Psi(2, 1) = \Psi_a(2)\Psi_b(1), \qquad (52.11)$$

принадлежащая тому же собственному значению $E = E_a + E_b$. Непосредственная подстановка (52.11) в (52.5) показывает, что это действительно так. Таким образом, имеются две волновые функции, принадлежащие одному и тому же собственному значению, т. е. собственное значение энергии вырождено, что является результатом идентичности электронов. Это вырождение называется *обменным*

Симметрия волновых функций. Из тождественных электронов следует, что плотность вероятности найти первый электрон в точке $\mathbf{r}_1$, а второй – в точке $\mathbf{r}_2$ равна плотности вероятности найти второй электрон в точке $\mathbf{r}_1$, а первый в точке $\mathbf{r}_2$. Поэтому

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2 \qquad (52\ 12)$$

Тогда должно соблюдаться одно из равенств:

$$\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) \qquad (52.13)$$

либо

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1), \qquad (52\ 14)$$

т. е волновая функция должна быть либо симметричной, либо антисимметричной Волновые функции (52.7) и (52 11) непригодны для описания движения электронов с учетом их тождественности, потому что они не обладают определенными свойствами симметрии, т. е они не являются ни симметричными, ни антисимметричными Однако с их помощью можно построить искомые симметричные и антисимметричные функции.

Уравнение (52.5) – линейное дифференциальное уравнение. Поэтому сумма его решений с произвольными постоянными коэффициентами явля-

ется также решением Следовательно, функции

$$\Psi^{(+)}(1,2) = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1), \quad (52.15)$$

$$\Psi^{(-)}(1, 2) = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad (52\ 16)$$

также решения уравнения (52 5), удовлетворяющие требованиям, налагаемым на волновые функции, т е волновые функции. Но в отличие от (52 7) и (52 11) волновые функции (52.15) и (52 16) обладают определенными свойствами симметрии: $\Psi^{(+)}(1, 2)$ – симметричная волновая функция, $\Psi^{(-)}(1, 2)$ – антисимметричная. Поэтому эти функции в принципе пригодны для описания движения электронов с учетом их тождественности

Выше обсуждалась тождественность электронов. Но, конечно, различные протоны также тождественны друг другу, различные нейтроны также обладают свойством тождественности и т д Поэтому все сказанное выше о тождественности электронов и выводы из этой тождественности относятся также и к другим элементарным частицам В частности, для описания системы элементарных частиц пригодны не любые волновые функции, а лишь волновые функции с определенными свойствами симметрии либо симметричные, либо антисимметричные. Какие конкретно, т. е. симметричные или антисимметричные, функции должны быть взяты для описания той или иной элементарной частицы, зависит от ее спина.

Очевидно, что волновые функции (52 15) и (52.16) принадлежат одному и тому же собственному значению $E = E_a + E_b$. Однако такое утверждение не справедливо, если учитывается взаимодействие между электронами.

Обменное вырождение и симметрия волновых функций с учетом взаимодействия между электронами. При наличии взаимодействия между электронами их волновая функция уже не может быть представлена в виде произведения волновых функций каждого из электронов, т. е в виде (52.7) или (52 11) или в виде их линейных комбинаций (52 15) и (52 16) Благодаря этому обменного вырождения при учете взаимодействия между электронами нет Свойства же симметрии волновых функций (52.13) и (52.14) должны сохраниться и при учете взаимодействия между электронами, поскольку эти свойства симметрии являются следствием тождественности частиц, которые сохраняются и при наличии взаимодействия Однако при наличии взаимодействия симметричные и антисимметричные функции принадлежат различным собственным значениям

Волновые функции электрона с учетом спина. Физические свойства спина, оператор спина и вектор спина были подробно рассмотрены в § 34, 36, 38 и 49. Поскольку в этом параграфе все расчеты проводятся в x-представлении, вектор спина будем называть *волновой функцией спина* и обозначать $S^{(+)}(i)$, $S^{(-)}(i)$ ($i = 1, 2, \ldots$), где i - номер электрона, к которому относится волновая функция; $S^{(+)}$ – волновая функция спина, проекция которого на выделенное направление (обычно ось Z) положительна (равна $\hbar/2$); $S^{(-)}$ – волновая функция с отрицательной проекцией спина на выделенное направление Обозначим m_s квантовое число проекции спина ($m_s = \pm {}^1/_2$).

Спин электрона слабо взаимодействует с его пространственным движением. Если $\Psi_a(1)$ – волновая функция электрона, описывающая его про-

странственное движение, то полная волновая функция с учетом спина имеет вид

$$\Psi_a(1)\,S^{(+)}(1) \text{ или } \Psi_a(1)\,S^{(-)}(1) \qquad (52\,17)$$

в зависимости от ориентации спина.

Спиновая функция двух электронов может быть представлена как произведение спиновых функций отдельных электронов Очевидно, что из двух спиновых функций электронов можно в принципе образовать следующие произведения:

$$S^{(+)}(1)\,S^{(+)}(2), \qquad (52\,18а)$$

$$S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2), \qquad (52\,18б)$$

$$S^{(-)}(1)\,S^{(+)}(2), \qquad (52.18в)$$

$$S^{(-)}(1)\,S^{(-)}(2). \qquad (52\,18г)$$

В случае а) проекции спинов обоих электронов положительны, в случае б) проекции спина электрона 1 положительна, а электрона 2 отрицательна и т. д. Из-за тождественности электронов можно заключить, что волновая функция должна обладать определенной симметрией, т. е. быть либо симметричной, либо антисимметричной.

Из (52.18) только функции а) и г) обладают определенной симметрией – являются симметричными функциями относительно перестановки электронов Функции же б) и в) не обладают определенной симметрией. Однако из них можно образовать симметричную и антисимметричную комбинации.

$$S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) + S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1), \qquad (52.19)$$

$$S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) - S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1)$$

Таким образом, окончательно получаем следующие спиновые волновые функции

а) симметричные функции

$m_S = m_s^{(1)} + m_s^{(2)}$

$$S^{(+)}(1)\,S^{(+)}(2) \qquad 1 \qquad (52\,20а)$$

$$S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) + S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1) \qquad 0 \qquad (52\,20б)$$

$$S^{(-)}(1)\,S^{(-)}(2) \qquad -1 \qquad (52\,20в)$$

б) антисимметричная функция

$$S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) - S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1) \qquad 0 \quad (52.20г)$$

В § 37 уже говорилось о сложении векторов спинов с учетом пространственного квантования, чтобы получить полный спин системы электронов Проекция полного спина на избранное направление равна сумме проекций спинов.

$$m_S = m_s^{(1)} + m_s^{(2)} \qquad (52\,21)$$

Указанные в формулах (52 20) квантовые числа m_S получаются непосредственно по (52.21) с учетом определения волновых спиновых функций.

Из формулы (37.22) следует, что квантовое число S полного спина двух электронов может быть либо 0, либо 1. Спрашивается: какие из волновых функций (52.20а) – (52 20г) принадлежат полному спину 1 и какие принадлежат к полному спину 0? Прежде всего ясно, что функции (52.20а) и (52 20в) принадлежат полному спину 1, поскольку при полном спине 0 невозможны проекции спина, отличные от нуля. Эти функции симметричны. Если полный спин 1 описывается некоторыми функциями, то и линейная комбинация этих функций должна описывать полный спин 1 Но линейная комбинация, чтобы стать волновой функцией, должна обладать определенной симметрией, а это возможно лишь тогда, когда составляющие ее функции обладают одинаковой симметрией. Отсюда следует, что все функции, описывающие в данном случае полный спин 1, должны обладать одинаковой симметрией. Поэтому функция (52.20б)

принадлежит так же, как и (52.20а) и (52 20в), полному спину 1. Волновая функция (52.20г) принадлежит полному спину 0, поскольку она обладает другими свойствами симметрии. Следовательно, симметричные спиновые волновые функции (52.20а)–(52.20в) описывают триплетное состояние двух электронов ($S = 1$), а антисимметричная спиновая волновая функция (52.20г) описывает синглетное состояние двух электронов ($S = 0$).

Математическая формулировка принципа Паули. В § 37 принцип Паули был сформулирован так:
два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, т е. не может существовать двух электронов, все квантовые числа которых равны друг другу

Поэтому если, например, два электрона имеют одинаковые главное квантовое число n, орбитальное число l и магнитное m_l, то они должны иметь противоположно ориентированные спины, т.е. различные квантовые числа m_s ($m_s = 1/2$, $m_s = -1/2$) Спрашивается. какие следствия можно извлечь из этого принципа при построении волновых функций?

Полная функция двух электронов равна произведению спиновой волновой функции двух электронов на волновую функцию их пространственного движения. Если пренебречь взаимодействием электронов, то в качестве волновых функций пространственного движения электронов можно взять функции (52 15) и (52.16), обладающие определенной четностью Из двух функций (52.15) и (52.16) и четырех функций (52.20а)–(52.20г) в результате перемножения можно образовать всего восемь различных полных волновых функций с определенной симметрией.

Очевидно, что произведение двух симметричных функций – симметричная функция, произведение двух антисимметричных функций – симметричная функция. Произведение симметричной функции на антисимметричную – антисимметричная функция. Из восьми полных волновых функций четыре являются симметричными относительно перестановки электронов и четыре – антисимметричными

а) антисимметричные функции.

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times [S^{(+)}(1)S^{(-)}(2) - S^{(+)}(2)S^{(-)}(1)], \quad (52\ 22а)$$

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times \begin{cases} S^{(+)}(1)\,S^{(+)}(2), & (52.22б) \\ S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) + S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1), & (52.22в) \\ S^{(-)}(1)\,S^{(-)}(2), & (52.22г) \end{cases}$$

б) симметричные функции:

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times \begin{cases} S^{(+)}(1)\,S^{(+)}(2), & (52\ 23а) \\ S^{(+)}(1)\,S^{(-)}(2) + S^{(+)}(2)\,S^{(-)}(1), & (52.23б) \\ S^{(-)}(1)\,S^{(-)}(2), & (52\ 23в) \end{cases}$$

** При учете взаимодействия электронов обменное вырождение отсутствует, но свойства симметрии волновых функций сохраняются, поскольку они являются следствием тождественности частиц, которая соблюдается и при взаимодействии Принцип Паули полная волновая функция электронов должна быть антисимметричной функцией относительно перестановки любой пары электронов Обменная энергия взаимодействия является кулоновской энергией, возникающей благодаря квантовому эффекту обмена электронов между различными состояниями Обменная энергия, знак которой определяется ориентировкой спинов, является величиной того же порядка, что и потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра, т е она значительно больше энергии взаимодействия магнитных моментов электронов

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \times$$
$$\times [S^{(+)}(1)S^{(-)}(2) - S^{(+)}(2)S^{(-)}(1)] \quad (52.23г)$$

Не все эти восемь волновых функций допустимы с точки зрения принципа Паули При одинаковых квантовых числах двух электронов волновая функция должна обратиться в нуль.

Рассмотрим случай одинакового орбитального движения, когда $a = b$. Согласно принципу Паули, допустима лишь противоположная ориентировка спинов электронов. Волновые функции (52 22б) – (52.22г), описывающие ориентировку спина в одном и том же направлении, обращаются в нуль из-за обращения в нуль первого сомножителя. Волновая функция (52.22а) не равна нулю и описывает противоположно ориентированные спины. Таким образом, при $a = b$ антисимметричные волновые функции правильно учитывают принцип Паули

Рассмотрим поведение симметричных волновых функций (52.23а) – (52.23в). При $a = b$ эти функции, описывающие одинаково ориентированные спины, не обращаются в нуль. Это означает, что они неприемлемы с точки зрения принципа Паули Функция (52.23г) описывает противоположно ориентированные спины и при $a = b$ в принципе могла бы быть и не равной нулю Однако благодаря обращению в нуль первого сомножителя она при $a = b$ всегда равна нулю, что находится в противоречии с принципом Паули, который в этом случае разрешает состояния с различно ориентированными спинами. Таким образом, поведение симметричных функций (52.23) противоречит принципу Паули.

Аналогичные рассуждения можно провести исходя от одинаковой ориентировки спинов электронов (вместо исходного условия $a = b$ и перечисления различных возможностей ориентировки спина можно в качестве исходного условия взять одинаковую ориентировку спинов и рассматривать случаи $a = b$ и $a \neq b$) Заключение при этом получается то же самое:
симметричные волновые функции противоречат принципу Паули, антисимметричные функции правильно учитывают требования принципа Паули. Поэтому пригодными являются лишь антисимметричные волновые функции

Таким образом, *принцип Паули* может быть сформулирован следующим образом:
полная волновая функция двух электронов должна быть антисимметричной функцией относительно перестановки электронов

При написании формул (52.22) и (52 23) выбирались волновые функции без учета взаимодействия В рассуждениях были использованы лишь свойства симметрии волновых функций, которые обусловливаются тождественностью электронов и не зависят от взаимодействия электронов. Поэтому все рассуждения остаются в силе также и при наличии взаимодействия электронов, т. е волновые функции двух электронов и в этом случае должны быть антисимметричными относительно перестановки электронов.

Если имеется больше чем два электрона, то это утверждение обобщается:
волновая функция системы электронов должна быть антисимметричной функцией относительно перестановки любой пары электронов

$$\Psi(1, 2, 3, \ldots) = -\Psi(2, 1, 3, \ldots) =$$
$$= \Psi(2, 3, 1, \ldots) = \ldots \quad (52.24)$$

Доказательство этого общего утверждения легко сводится к перестановке двух электронов

Возвращаясь к двум электронам, заметим, что симметричные функции (52.23) не могут быть использованы для описания двух электронов и должны быть отброшены, приемлемыми являются лишь антисимметричные функции (52.22). Сравнение формул (52 22) и (52.23) показывает, что волновая функция (52.22а) описывает синглетное состояние с нулевым полным спином, а три волновые функции (52.22б)–(52.22г) описывают триплетное состояние с полным спином 1. Каждая из волновых функций описывает состояние с соответствующей ориентировкой спина, о которой было сказано выше

Взаимодействие между электронами. Взаимодействие между электронами учитывается с помощью теории возмущений. При отсутствии взаимодействия волновая функция двух электронов определяется формулами (52.22), а энергия равна

$$E = E_a + E_b \qquad (52\,25)$$

Волновые функции Ψ_a, Ψ_b и собственные значения энергии E_a, E_b хорошо известны из теории водородоподобных атомов. Как будет сейчас показано, конкретный вид спиновых волновых функций для нахождения первой поправки к энергии (52.25) нам не понадобится

Энергия взаимодействия между электронами

$$V = E_{п12} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12}), \qquad (52\,26)$$

где $r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}$ – расстояние между электронами В соответствии с (41.12) первая поправка к энергии

$$E^{(1)} = \frac{\int \Psi^*(1,2)\,[e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12})]\,\Psi_{1,2}\,dV_1\,dV_2}{\int \Psi^*(1,2)\,\Psi(1,2)\,dV_1\,dV_2}, \qquad (52\,27)$$

где $\Psi(1,2)$ – соответствующая волновая функция (52.22),

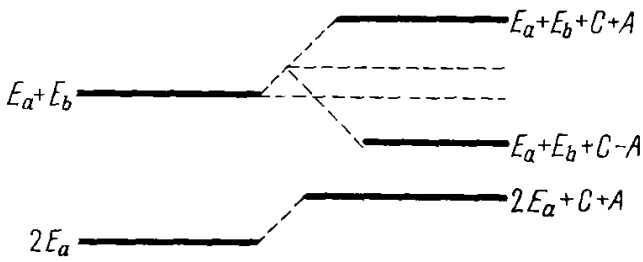
$$dV_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1, \quad dV_2 = dx_2\,dy_2\,dz_2 \qquad (52\,28)$$

– элементы объемов интегрирования по пространственным координатам электронов При вычислении среднего по формуле (52 27) необходимо еще произвести усреднение по спиновым переменным. Однако энергия возмущения не зависит от этих переменных Поскольку спиновые функции входят множителем в фукции $\Psi(1,2)$, в результате усреднения по спиновым переменным и в числителе, и в знаменателе формулы (52 27) появляется одинаковый множитель, который сокращается. Поэтому под $\Psi(1,2)$ в этой формуле следует подразумевать лишь часть волновой функции (52 22а) или (52 22б)–(52.22г), зависящую от координат. С учетом этого имеем

$$\Psi^*(1,2)\,\Psi(1,2) = \Psi_a^*(1)\,\Psi_b^*(2)\,\Psi_a(1)\,\Psi_b(2) + \Psi_a^*(2)\,\Psi_b^*(1)\,\Psi_a(1)\,\Psi_b(2) \pm [\Psi_a^*(1)\,\Psi_b^*(2)\,\Psi_a(2)\,\Psi_b(1) + \Psi_a(1)\,\Psi_b(2)\,\Psi_a^*(2)\,\Psi_b^*(1)], \qquad (52\,29)$$

где знаки плюс и минус относятся соответственно к симметричной и антисимметричной функции координат в выражениях (52 22).

При вычислении интеграла от произведения функций в знаменателе (52.27) видим, что интегралы от первых двух членов (52.29) равны друг другу. Если функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$ нормированы на 1, то сумма этих двух членов равна 2. Интегралы от функций, стоящих в квадратных скоб-



88

Схема энергетических уровней атома гелия с учетом взаимодействия электронов

ках в (52.29) из-за ортонормированности каждой из функций Ψ_a и Ψ_b, равны 0 при $a \neq b$ и 1 при $a = b$. Следовательно, интеграл от всего члена в квадратных скобках равен 0 при $a \neq b$ и 2 при $a = b$. Однако при $a = b$ нельзя выбирать антисимметричные координатные волновые функции из-за принципа Паули. Поэтому знак минус перед квадратными скобками может присутствовать только для $a = b$.

Выражение для энергии взаимодействия электронов $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12}^2)$ симметрично относительно координат обоих электронов. Поэтому интегралы в числителе (52.27), происходящие от первых двух членов выражения (52.29), равны друг другу:

$$C = \int |\Psi_a(1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} |\Psi_b(2)|^2 \, dV_1 \, dV_2 \qquad (52\,30)$$

Физический смысл интеграла очень прост. Так как $|\Psi|^2 \, dV$ – вероятность найти электрон в элементе объема dV, то C выражает среднюю кулоновскую энергию взаимодействия между электронными облаками, распределенными с плотностями $|\Psi_a(1)|^2$ и $|\Psi_b(2)|^2$

Вклад в энергию взаимодействия от членов, заключенных в квадратные скобки в (52.27), не имеет столь же простой интерпретации. Введем обозначение

$$A = \frac{1}{2} \int [\Psi_a^*(1)\,\Psi_b^*(2)\,\Psi_a(2)\,\Psi_b(1) + \Psi_a(1)\,\Psi_b(2)\,\Psi_a^*(2)\,\Psi_b^*(1)] \times [e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12})] \, dV_1 \, dV_2 \qquad (52\,31)$$

и рассмотрим физический смысл этого интеграла. Очевидно, что он возникает из идентичности электронов и возможности обмена электронов между состояниями a и b, благодаря чему каждый из электронов как бы находится частично в состоянии a и частично в состоянии b.

Эти «различные части» одного и того же электрона взаимодействуют между собой по закону Кулона и дают энергию взаимодействия A Таким образом, это есть кулоновская энергия взаимодействия, возникающая благодаря чисто квантовому эффекту обмена электронов между различными состояниями. Эта энергия называется обменной

Она не имеет классического аналога и является продуктом чисто квантовых закономерностей движения микрочастиц. Обменная энергия играет важную роль не только для объяснения энергетических уровней атомов, но и в теории химической связи молекул: она обусловливает возникновение ковалентной химической связи в молекулах

Принимая во внимание сказанное выше о значении интеграла в знаменателе (52.27), можно поправку к энергии представить в виде

$$E^{(1)} = C \pm A \qquad (a \neq b), \qquad (52.32а)$$

причем знак плюс относится к синглетному состоянию атома, знак минус – к триплетному состоянию;

$$E^{(1)} = C = A \qquad (a = b) \qquad (52.32б)$$

причем в этом случае возможно только синглетное состояние, когда спины

электронов направлены противоположно друг другу. При выводе соотношения (52 32б) было принято во внимание, что при $a = b$ интегралы (52.30) и (52.31) совпадают друг с другом.

Величина C всегда положительна, как это видно из ее определения Знак A может быть определен с помощью таких рассуждений Главный вклад в этот интеграл дают те области интегрирования, в которых r_{12} близко к нулю, т е. когда координаты электронов совпадают, но в этом случае подынтегральное выражение в (52.32) положительно. Следовательно, A также положительно. Таким образом, как кулоновская энергия взаимодействия C, так и обменная энергия A положительны Числовое значение этих энергий может быть найдено с помощью интегрирований, если в качестве функций Ψ_a и Ψ_b взять их значения из теории водородоподобного атома. Чтобы не загромождать изложения, мы здесь не приводим соответствующих расчетов

Пусть один из электронов находится в основном состоянии a, а второй электрон – в возбужденном состоянии b. Тогда невозмущенная энергия атома $E_a + E_b$. Этот энергетический уровень вырожден благодаря наличию обменного вырождения: имеются триплетное и синглетное состояния двух электронов с одной и той же энергией. Однако при учете взаимодействия электронов обменное вырождение снимается – триплетное состояние имеет меньшую энергию, чем синглетное [см (52.32)]. Если же оба электрона находятся в основном состоянии a, то полная энергия равна $2E_a$. В этом случае электроны могут находиться только в синглетном состоянии. Благодаря взаимодействию электронов синглетный уровень (рис 88) сдвигается на величину, равную кулоновской энергии взаимодействия.

Из формул (52 30) и (52.31) видно, что
обменная энергия, знак которой определяется ориентировкой спинов, является величиной того же порядка, что и потенциальная энергия самого электрона в кулоновском поле ядра.

Поэтому расщепление между синглетными и триплетными уровнями имеет тот же порядок, что само расстояние между уровнями. Отсюда можно сделать два вывода. Во-первых, энергия связи в результате ориентировки спинов электронов весьма значительна и имеет порядок энергии электрического взаимодействия зарядов электронов, а не порядок энергии взаимодействия магнитных моментов электронов, как это могло бы показаться с первого взгляда Энергия взаимодействия магнитных моментов электронов мала по сравнению с обменной энергией взаимодействия электронов, связанной с ориентировкой спинов. Второй вывод касается возможности применения теории возмущений для расчета обменной и кулоновской энергий взаимодействия электронов. Поскольку эти величины не малы, теория возмущений не может дать для них достаточно точные значения, она позволяет получить значение этих величин лишь с точностью до 30–40 %

53. Приближенные методы расчета сложных атомов

Дается ознакомительный обзор общих положений лежащих в основе наиболее распространенных приближенных методов расчета сложных атомов

Недостаточность теории возмущений. Как видно из теории атома гелия (см. § 52), уже в случае двух электронов

расчет атома встречает значительные трудности Применение теории возмущений часто не дает желаемой точности. В случае более сложных атомов со многими электронами задача становится еще более трудной Для ее решения приходится применять те или иные приближенные методы Особенности метода определяются обычно особенностями задачи и той точностью, которой требуется достигнуть. В этом параграфе кратко изложены некоторые математические методы, используемые для расчета сложных атомов

Вариационный метод. Пусть имеется функция φ, которая для простоты математических выкладок считается действительной Если функция комплексна, то в принципе выкладки не изменяются, но становятся более громоздкими Рассмотрим величину

$$\lambda = \frac{\int \varphi \hat{H} \varphi \, dV}{\int \varphi^2 \, dV}, \qquad (53\,1)$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона некоторой задачи. Если функция φ изменяется на $\delta\varphi$, то λ изменяется на $\delta\lambda$:

$$\lambda + \delta\lambda = \frac{\int (\varphi + \delta\varphi) \hat{H} (\varphi + \delta\varphi) \, dV}{\int (\varphi + \delta\varphi)^2 \, dV} \qquad (53\,2)$$

Из (53.1) и (53 2) следует

$$\delta\lambda \int (\varphi + \delta\varphi)^2 \, dV = \int \varphi (\hat{H} - \lambda) \varphi \, dV + \int \delta\varphi (\hat{H} - \lambda) \varphi \, dV + \int \delta\varphi (\hat{H} - \lambda) \delta\varphi \, dV. \qquad (53\,3)$$

В выражение для $\hat{H}$ входят вторые производные по координатам. Считая, что φ и $\delta\varphi$ исчезают на границах области интегрирования, имеем, например,

$$\int \varphi \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta\varphi \, dx \, dy \, dz = \int \delta\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x^2} dx \, dy \, dz$$

и поэтому вследствие эрмитовости $\hat{H}$

$$\int \varphi (\hat{H} - \lambda) \delta\varphi \, dV = \int \delta\varphi (\hat{H} - \lambda) \varphi \, dV \qquad (53\,4)$$

Последнее слагаемое в (53 3) – член второго порядка малости относительно вариации $\delta\varphi$ и может быть отброшен Поэтому с учетом (53 4) равенство (53 3) можно записать следующим образом:

$$\delta\lambda \int (\varphi + \delta\varphi)^2 \, dV = 2 \int \delta\varphi (\hat{H} - \lambda) \varphi \, dV \qquad (53\,5)$$

Потребуем, чтобы величина λ в (53 1) была стационарна, т. е. достигала экстремального значения. Для этого необходимо, чтобы $\delta\lambda = 0$ при любых вариациях $\delta\varphi$ Из (53 5) следует, что условие $\delta\lambda = 0$ сводится к условию

$$\int \delta\varphi (\hat{H} - \lambda) \varphi \, dV = 0 \qquad (53\,6)$$

при любых вариациях $\delta\varphi$. Но это означает, что φ должно удовлетворять уравнению

$$(\hat{H} - \lambda) \varphi = 0, \qquad (53.7)$$

т е φ должно быть собственной функцией уравнения Шредингера, а λ - соответствующим собственным значением ($E = \lambda$). Поэтому нахождение собственных функций и собственных значений уравнения Шредингера (53.7) сводится к вариационной задаче на нахождение стационарных значений величины

$$E = \frac{\int \varphi \hat{H} \varphi \, dV}{\int \varphi^2 \, dV}, \qquad (53\,8)$$

причем можно показать, что соответствующее экстремальное значение является минимальным. Если каким-либо способом удается найти такие функции φ, при которых E стационарно (достигает относительно минимального значения), то соответствующие функции будут волновыми функциями соответствующего уравнения Шредингера, а E – соответствующим собственным значением. Ес-

ли φ не является точной собственной функцией, а лишь приближается к ней, то E приближается к соответствующему собственному значению и, как показывает анализ, гораздо быстрее, чем φ приближается к соответствующей собственной функции Следует отметить, что энергия основного состояния является абсолютным минимумом величины (53 8).

Изложенные выводы лежат в основе вариационных методов Конкретные варианты этих методов отличаются друг от друга теми способами, с помощью которых подбираются функции φ, делающие величину (53 8) экстремальной Обычно подбирают пробную функцию, зависящую от нескольких параметров α, β, γ,..., и выбирают их значения из условий экстремальности E, т е. из условий

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha}=0, \quad \frac{\partial E}{\partial \beta}=0, \quad \frac{\partial E}{\partial \gamma}=0, \tag{53 9}$$

Эффективность полученного решения зависит от того, насколько хорошо пробная функция аппроксимирует точное решение при значениях параметров α, β, γ,..., полученных из условий (53 9). Общие особенности точного решения обычно удается выяснить исходя из общих особенностей задачи Рассмотрим в качестве примера нахождение энергии и волновой функции основного состояния атома водорода вариационным методом. Пусть пробной функцией, учитывая сферическую симметрию задачи, будет

$$\varphi(r)=A\mathrm{e}^{-\alpha r}, \tag{53.10}$$

где A – нормировочная постоянная, α – вариационный параметр. Гамильтониан рассматриваемой задачи

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{53.11}$$

В сферической системе координат при наличии сферической симметрии

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)$$

и поэтому выражение (53.8) принимает вид

$$E(\alpha)=\left\{4\pi A^2\int_0^\infty \mathrm{d}r\,\mathrm{e}^{-\alpha r}r^2\times\right.$$
$$\left.\times\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\times\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\mathrm{e}^{-\alpha r}\right\}\times$$
$$\times\left(4\pi A^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}r^2\,\mathrm{d}r\right)^{-1}, \tag{53 12}$$

где $\mathrm{d}V=4\pi r^2\,\mathrm{d}r$. Вычисления в (53 12) элементарны:

$$E=\left[\frac{\pi\hbar^2}{2m}\frac{1}{\alpha}-\frac{e}{4\varepsilon_0\alpha^2}\right]\left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{-1}=$$
$$=\frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha \tag{53.13}$$

Условие минимума E имеет вид

$$\frac{\partial E}{\partial\alpha}=\frac{\hbar^2}{m}\alpha-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}=0$$

Отсюда следует, что

$$\alpha=me^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2)=1/a_0, \tag{53.14}$$

где $a_0=4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2)$ – радиус первой боровской орбиты. Подставляя (53.14) в (53.13), получаем, что энергия основного состояния

$$E_1=-\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}, \tag{53 15}$$

что совпадает с точным решением по квантовой теории. Волновая функция

$$\varphi=A\mathrm{e}^{-r/a_0}, \tag{53 16}$$

в которой нормировочная постоянная A находится из условия нормировки, совпадает с волновой функцией основного состояния атома водорода В данном случае благодаря удачному выбору пробной функции вариацион-

ный метод позволил получить точное решение. Вообще говоря, точного решения не получается, но если пробная функция выбрана удачно, вычисления дают результаты, близкие к точным.

Метод Ритца. В качестве пробной функции берется линейная комбинация функций φ_i, которые наиболее естественным образом соответствуют условиям задачи:

$$\varphi = \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 + \quad + \alpha_n \varphi_n,$$

где α_i – вариационные параметры. Их значение определяется из условий экстремальности E. После вычисления соответствующих интегралов в формуле (53 8) условия экстремума $\partial E/\partial \alpha_i = 0$ дают n линейных уравнений для n неизвестных коэффициентов α_i Эту систему алгебраических уравнений не очень трудно решить Обычно метод Ритца дает для основного состояния достаточно хорошие результаты.

Существуют и другие методы введения вариационных параметров в пробные функции Суть их та же самая, и мы не будем на них останавливаться. Отметим лишь, что во многих случаях с помощью этих методов можно получить удовлетворительное решение задачи для сложных атомов

Метод самосогласованного поля. В этом методе, разработанном Хартри без учета обмена электронов, а затем Фоком с учетом обмена электронов, исходными являются волновые функции отдельных электронов без взаимодействия При помощи исходных собственных функций вычисляется потенциал, действующий на отдельные электроны. С этим потенциалом, как известным, решается уравнение Шредингера для каждого электрона и находятся новые волновые функции. С их помощью определяется уточненный потенциал и затем с этим потенциалом для каждого электрона решается уравнение Шредингера и находятся следующие волновые функции и т. д. Эти расчеты повторяются шаг за шагом. По мере приближения к точному решению различия между исходными и конечными функциями на каждом этапе сглаживаются. При точном решении конечные функции совпадают с исходными и каждый этап вычислений приводит к тем же самым функциям Это доказывает внутреннюю непротиворечивость метода самосогласованного поля. Если исходные волновые функции выбраны достаточно удачно, то вычисления сравнительно просто приводят к цели. Этим методом были рассмотрены многие сложные атомы и ионы Результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными эксперимента Метод самосогласованного поля особенно эффективен при использовании мощных ЭВМ.

Статистический метод. В этом методе принимается, что электроны в атоме распределены с непрерывной плотностью ρ вокруг ядра Основная задача заключается в нахождении плотности электронов и распределении потенциала. Полная энергия атома записывается в виде интеграла, который зависит от неизвестной функции ρ. Распределение плотности ρ находится из условия минимума энергии. Это позволяет вычислить энергию основного состояния и распределение плотности электронов в атоме.

По смыслу этого метода очевидно, что он может быть применен при достаточно большом числе электронов в атоме. Как показывают расчеты, с помощью статистического метода получаются удовлетворительные результаты начиная примерно с 10 электронов в атоме. Более удовлетво-

рительные результаты получаются для сферически-симметричного распределения электронов, которое имеется, например, у благородных газов При наличии валентных электронов результаты ухудшаются, потому что статистический метод не в состоянии учесть особенностей распределения отдельных электронов.

Изложенные три метода содержат внутри себя многие модификации и конкретизации, на которых мы не останавливались. Какой из методов применять в той или иной конкретной ситуации, определяется ситуацией и особенностями метода. Ясно, что решать, например, задачу с малым числом электронов с помощью статистического метода нецелесообразно. Вряд ли целесообразно решать задачу методом самосогласованного поля без наличия достаточно мощной ЭВМ и т. д. С помощью различных методов к настоящему времени рассчитано большое число атомов и ионов. Результаты вычислений находятся в удовлетворительном согласии с данными экспериментов.

Пример 53.1. Найти энергию основного состояния частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме [см. 55, формула (26.6)], используя вариационный метод

Пусть пробная функция $\Psi(x) = A[x(a-x) + \alpha x^2(a-x)^2]$, где A – нормировочная постоянная, α – вариационный параметр. Прямое вычисление приводит к формуле

$$E(\alpha) = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi \, dx}{\int \Psi^2 \, dx} = \frac{3\hbar^2}{ma^2} \frac{35 + 14\alpha a^2 + 2\alpha^2 a^4}{21 + 9\alpha a^2 + \alpha^2 a^4}.$$

Условие экстремума $\partial E(\alpha)/\partial\alpha = 0$ дает уравнение

$$4(\alpha a^2)^2 + 14\alpha a^2 - 21 = 0,$$

корни которого $\alpha a^2 = 1{,}133$ и $\alpha a^2 = -4{,}633$. Первый корень соответствует энергии $E_1 = 4{,}934\ \hbar/(ma^2)$ [точное значение для уровня $n = 1$ равно $4{,}9338\ \hbar^2/(ma^2)$]. Второй корень приводит к энергии $E_3 = 51{,}065\ \hbar^2/(ma^2)$ [точное значение для уровня $n = 3$ равно 44,41]. Энергия для уровня $n = 2$ не могла быть вычислена данной пробной функцией, потому что волновая функция в этом состоянии нечетна относительно центра потенциальной ямы, а пробная функция – четна

54. Электронные конфигурации и идеальная схема заполнения оболочек

Описываются электронные конфигурации без учета взаимодействия электронов и отличия поля ядра от кулоновского

Электронные конфигурации. Состояние движения изолированного электрона в кулоновском поле ядра характеризуется четырьмя квантовыми числами:

1) главным квантовым числом

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (54.1)$$

2) орбитальным квантовым числом

$$l = 0, 1, 2, \ldots, \quad n-1; \qquad (54.2)$$

3) магнитным квантовым числом

$$m_l = -l, -l+1, \ldots, \quad l-1, l \text{ (всего } 2l+1 \text{ значений)}; \qquad (54.3)$$

4) спином

$$m_s = +1/2, \ -1/2 \qquad (54.4)$$

В первом приближении можно характеризовать состояние электрона в атоме теми же квантовыми числами и при наличии взаимодействия между электронами. Совокупность электро-

нов, обладающих одним и тем же главным квантовым числом, образует оболочку атома. Различные оболочки атома обозначают буквами K, L, M, N, O, ... по схеме, показанной в табл 4.

Таблица 4

Главное квантовое число	1	2	3	4	5
Оболочка	K	L	M	N	O

Состояния орбитального движения электронов характеризуются буквами s, p, d, f, . по схеме, показанной в табл. 5

Таблица 5

Орбитальное квантовое число	0	1	2	3	4
Орбитальное состояние	s	p	d	f	g

Совокупность электронов с одним и тем же значением l называется *подгруппой*

Последовательность заполнения электронных оболочек. В основе строения электронных оболочек атома лежат два принципа:

1) *принцип Паули* в атоме может быть только один электрон с данным набором квантовых чисел,

2) *принцип минимума энергии*: при данном общем числе электронов в атоме осуществляется состояние с минимальной энергией

Принцип минимума энергии – естественное требование с точки зрения устойчивости атома: если данное состояние не является состоянием минимальной энергии, то атом может под влиянием лишь внутренних причин перейти в состояние с меньшей энергией и в конце концов должно осуществиться состояние с минимальной энергией. Принцип Паули учитывает квантовые свойства возможных состояний атома.

При анализе строения атома в первом приближении естественно пренебречь энергией взаимодействия электронов и считать энергию атома равной сумме энергий электронов в кулоновском поле ядра. Энергия электронов в кулоновском поле ядра хорошо известна, поэтому нетрудно найти распределение электронов по различным состояниям с учетом принципа Паули, которое имеет минимальную энергию. В результате получается идеальная схема заполнения оболочек, которая существенно отличается от реальной, но которую полезно рассмотреть

Прежде всего посмотрим, какое число электронов может находиться на той или иной оболочке с учетом принципа Паули Из формул (54.1) – (54 4) следует, что число электронов данной величиной n и l равно $2(2l+1)$, поскольку m_l при данном l принимает $2l+1$ значений и при каждом m_l величина m_s принимает два значения. При данном n величина l принимает n значений от 0 до $n-1$ Поэтому максимальное число электронов, которые имеют данное главное квантовое число n, равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2, \qquad (54.5)$$

т. е. на данной оболочке может находиться не больше $2n^2$ электронов (табл. 6).

В таблице указаны число электронов с данными значениями n и l и общее число электронов на оболочках.

Из формулы (30.24а) видно, что энергия электрона в кулоновском по-

Таблица 6

Оболочка	n	Максимальное число электронов в состояниях					Всего электронов в оболочке
		s	p	d	f	g	
K	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

ле увеличивается с возрастанием n. Минимальной энергией обладают электроны на K-оболочке ($n = 1$), затем на L-оболочке ($n = 2$) и т. д. Это означает, что оболочки K, L, M, ... должны заполняться последовательно начиная с K. Однако, в какой последовательности заполняются состояния s, p, d, f, ... в пределах каждой оболочки, формула (30 24а) определить не может, поскольку в этом приближении энергия электронов не зависит от l. Вычисления, аналогичные приведенным § 33, показывают, что при учете дополнительного взаимодействия между электронами их энергия увеличивается с возрастанием l (при данном n). При построении идеальной схемы принимается, что заполнение оболочки начинается с $l_{\text{мин}} = 0$ и заканчивается $l_{\text{макс}} = n - 1$. Резюмируя, можно сказать, что идеальная схема заполнения строится по такому принципу:

каждый вновь присоединяющийся электрон связывается в состоянии с наименьшими допустимыми принципом Паули квантовыми числами n, l

Когда заполнение оболочки закончено, образуется устойчивая электронная конфигурация, соответствующая электронной конфигурации благородных газов. После этого начинает заполняться следующая оболочка, причем первым элементом при этом является щелочный металл.

Правило Хунда. Последовательность заполнения электронных состояний в пределах подгруппы, т. е. при одном и том же l, определяется *правилом Хунда*:

сначала заполняются состояния с различными значениями квантового числа $m_l (m_l = -l, -l+1, ..., l-1, l)$ при одинаковом значении проекции спина (например, при $m_s = 1/2$); после того как все $2l + 1$ состояний по квантовому числу m_l оказываются заполненными электронами с одинаковой проекцией спина, начинается их заполнение электронами с противоположной проекцией спина (при $m_s = -1/2$)

Например, в p-состояние ($l = 1$) может быть помещено всего $2(2l + 1) = 6$ электронов Последовательность заполнения состояний может быть представлена так:

$$\begin{pmatrix} m_l \\ m_s \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 \\ -1/2 \end{pmatrix}$$

Периодичность химических свойств элементов. Химические свойства элементов определяются внешними электронами Поскольку при заполнении очередной оболочки повторяется порядок заполнения предыдущей оболочки, химические свойства элементов от оболочки к оболочке меняются периодически: заполнение каждой оболочки начинается со щелочного

** **Строение электронных оболочек атома определяется принципом Паули и принципом минимума энергии При пренебрежении взаимодействием электронов получается идеальная схема заполнения электронных оболочек Учет взаимодействия электронов позвопяет объяснить отклонения от идеальной схемы.**

металла и заканчивается благородным газом. Следовательно, элементы, образующиеся при заполнении оболочки, составляют период системы Менделеева. Из табл. 4 видно, что число элементов в последовательных периодах идеальной схемы заполнения оболочек должно быть 2, 8, 18, 32, 50. В действительности в периодической системе Менделеева число элементов в последовательных периодах равно 2, 8, 18, 18. Таким образом, построение периодической системы элементов существенно отличается от идеальной схемы заполнения оболочек, представленной в табл. 6.

Причина различия между реальной и идеальной схемами заполнения оболочек состоит в том, что предпосылки, при которых была построена идеальная схема, для большинства элементов не соблюдаются. Взаимодействием электронов между собой и отклонением поля от кулоновского пренебрегать нельзя.

55. Периодическая система элементов Менделеева

Дается интерпретация основных закономерностей периодической системы элементов Менделеева и описываются ее строение и конфигурация электронных оболочек атома

Обозначение электронных состояний. Учет взаимодействия электронов позволяет полностью объяснить периодическую систему элементов При этом основные принципы, которыми определяется порядок заполнения различных состояний, остаются без изменения – это принцип минимума энергии и принцип Паули. Однако взаимодействие между электронами значительно усложняет расчеты (см. § 53).

При наличии взаимодействия между электронами состояние каждого электрона можно по-прежнему характеризовать четырьмя квантовыми числами Электронная конфигурация обычно записывается символически следующим образом Сначала указывает главное квантовое число, затем символ состояния по орбитальному числу (s, p, d, f и т. д.) и в виде степени у этого символа число электронов в данном состоянии. Например, $1s^2$ указывает два электрона в s-состоянии ($l = 0$) с главным квантовым числом $n = 1$, $3p^5$ – пять электронов в p-состоянии с главным квантовым числом $n = 3$ и т.д. Любая электронная конфигурация может быть записана с помощью этого правила Например, $1s^2 2s^2 3p^4$ показывает, что имеется два электрона в s-состоянии с $n = 1$, два электрона – в s-состоянии с $n = 2$, четыре электрона – в p-состоянии с $n = 3$. Это электронная конфигурация атома кислорода. Аналогично записываются электронные конфигурации других атомов

Заполнение электронных состояний в первых трех периодах. Рассмотрим строение периодической системы элементов. В начале системы, когда число электронов невелико, роль взаимодействия между ними несущественна и заполнение электронных состояний происходит в соответствии с идеальной схемой. У водорода H имеется один электрон, который находится в состоянии с минимальной энергией, т. е при $n = 1$, поэтому электронная конфигурация этого атома $1s$ (если электрон один, то он в виде степени у символа орбитального состояния не указывается). У гелия Не добавляется еще один электрон в состоянии $1s$, но с противоположно направленным спином, поэтому электронная конфигурация гелия в основном состоянии $1s^2$. Это парагелий. У ортогелия спин второго электрона совпадает по на-

правлению со спином первого электрона, и принцип Паули запрещает этому электрону находиться в состоянии $1s$. Ближайшее по энергии допустимое принципом Паули состояние второго электрона есть $2s$ Электронная конфигурация основного состояния ортогелия – $1s2s$. Гелием (инертным газом) заканчивается заполнение первой оболочки и завершается первый период периодической системы. Затем начинается построение следующего периода заполнением второй оболочки Литий Li образуется добавлением к электронной конфигурации парагелия электрона в $2s$-состоянии, потому что добавление третьего электрона в $1s$-состоянии запрещено принципом Паули Электронная конфигурация лития – $1s^2 2s$. Затем идет берилий Be с конфигурацией $1s^2 2s^2$ и бор B – $1s^2 2s^2 2p$. В p-состоянии может находиться шесть электронов $[2(2 + 1) = 6]$. Шесть элементов от бора до неона Ne включительно образуются в результате заполнения $2p$-состояний.

Соответствующие электронные конфигурации записываются следующим образом:

C – $1s^2 2s^2 2p^2$, N – $1s^2 2s^2 2p^3$, O – $1s^2 2s^2 2p^4$
F – $1s^2 2s^2 2p^5$, Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$

На неоне (инертном газе) заканчивается заполнение второй оболочки и завершается построение второго периода, в котором всего восемь элементов Третий период начинается с щелочного металла натрия Na, электронную конфигурацию которого можно условно изобразить так: (Na) = (Ne) $3s$. Это означает, что электронная конфигурация натрия получается из электронной конфигурации Ne путем добавления электрона $3s$. Восемь элементов от натрия до аргона Ar получаются вследствие заполнения состояний $3s$ и $3p$. Конфигурация аргона дается схемой (Ar) = (Ne) $3s^2 3p^6$

Отклонения от идеальной схемы заполнения оболочек. До сих пор заполнение состояний совпадало с идеальной схемой заполнения состояний Следующим элементом после аргона является калий K. По идеальной схеме его конфигурация (K) = (Ar) $3d$. Но в действительности это не так Энергетически более выгодным оказывается присоединение следующего электрона не в состоянии $3d$, а в состоянии $4s$. Это подтверждается как прямым расчетом, так и рядом экспериментальных данных, о которых сказано позднее. Таким образом, в третьем периоде оказывается только восемь элементов, а с калия начинается заполнение четвертой оболочки, т. е четвертый период периодической системы. Конфигурация следующего после калия элемента Ca есть (Ar) $4s^2$. После этого энергетически более выгодным оказывается заполнение $3d$-состояний, которые остались незаполненными, а не $4p$-состояний, идущих по порядку после $4s$-состояний. У последующих элементов до никеля происходит заполнение $3d$-состояний, при этом оболочка $4s$ не остается все время заполненной двумя электронами. Иногда оказывается энергетически более выгодным перебросить один из электронов из $4s$-оболочки в $3d$-оболочку У никеля получается такая конфигурация: (Ni) = $(KL)\, 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, причем символ KL означает полностью заполненные K- и L-оболочки. Максимальное число электронов в d-состоянии равно 10. Поэтому у никеля для полного заполнения M-оболочки не хватает двух электронов в d-состоянии. У следующего за нике-

** **Квантовая механика удовлетворительно объясняет все закономерности периодической системы элементов Менделеева**

лем элемента меди Cu добавляется один электрон, при этом энергетически более выгодным является перераспределение электронов, в результате которого $3d$-состояние оказывается полностью заполненным, а в $4s$-состоянии остается лишь один электрон, и конфигурация меди имеет вид $(Cu) = (KLM)\,4s$, т. е. ее конфигурация аналогична конфигурации щелочных металлов. У последующих элементов происходит заполнение $4s$- и $4p$-оболочки (всего восемь элементов), т. е. конфигурации внешних электронов повторяют конфигурации 2-го и 3-го периода. У криптона Kr завершается заполнение $4s$- и $4p$-состояний, в результате чего криптон является инертным газом. На криптоне завершается первый большой период периодической системы элементов, состоящий из $10 + 8 = 18$ элементов.

Затем повторяется четвертый период У рубидия Rb, идущего после криптона, начинается заполнение $5s$-состояния, поскольку это оказывается энергетически более выгодным, чем заполнение $4d$- и $4f$-состояний. Дальнейшее заполнение состояний происходит также с отступлением от идеальной последовательности. Заметим, что у ксенона Xe завершается заполнение $4d$-состояний, $5s$- и $5p$-состояний, но $4f$-состояния, $5d$-, $5f$-, $5g$-состояния остаются незаполненными У цезия и бария заполняются $6s$-состояния. Затем у лантана дополнительный электрон добавляется на внутреннюю оболочку в $5d$-состоянии, а у следующих за ним 14 элементов заполняется $4f$-состояние Поскольку электроны в $4f$-состоянии являются внутренними (более внешние оболочки уже заполнены), это заполнение $4f$-состояния существенно не изменяет химических свойств элементов, которые определяются внешними электронами оболочки атома. Поэтому все эти 14 элементов имеют близкие химические свойства и в периодической системе элементов занимают одну клетку под именем лантанидов. Аналогичная ситуация повторяется после актиния Ac, когда заполняется в основном $5f$-состояние Соответствующие элементы составляют группу актинидов. Из актинидов только торий, протактиний и уран существуют устойчиво в природе, остальные были получены лишь искусственно в лабораториях. Эти элементы называются *трансурановыми* Их нестабильность обусловлена главным образом неустойчивостью ядер относительно спонтанного деления.

Подводя итог, можно сказать, что квантовая механика удовлетворительно объясняет все основные закономерности периодической системы элементов Менделеева.

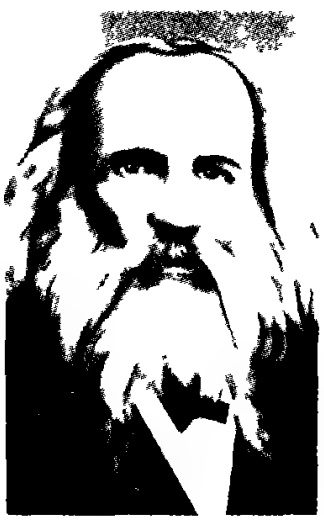
56. Трансурановые элементы

Приводятся основные сведения о трансурановых элементах

Причины нестабильности трансурановых элементов. Последним стабильным элементом в периодической системе элементов, который существует в природе, является уран. Известно несколько изотопов урана В природе встречается главным образом изотоп ^{238}U в смеси с небольшим количеством ^{235}U. Изотоп ^{235}U служит горючим в ядерных котлах.

Более тяжелые элементы существовать устойчиво не могут. Это объясняется тем, что силы кулоновского отталкивания протонов в ядре не могут быть уравновешены ядерными силами притяжения и ядро оказывается неустойчивым Перевес сил кулоновского отталкивания протонов в ядре над силами ядерного притяжения

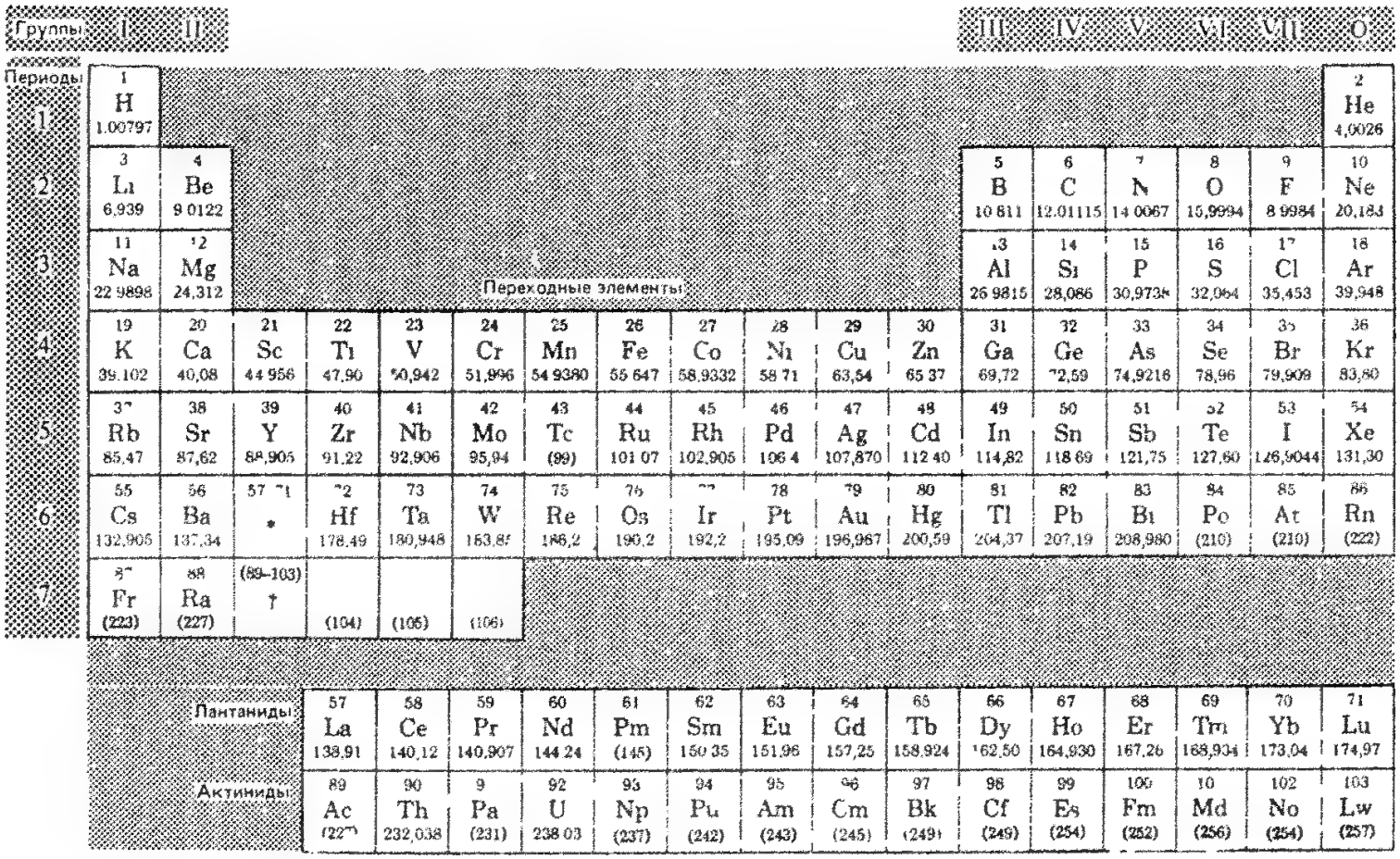
между нуклонами ядра наступает потому, что кулоновские силы являются дальнодействующими. Каждый протон практически взаимодействует со всеми другими протонами ядра, благодаря чему энергия взаимодействия растет пропорционально квадрату числа протонов в ядре ($\sim N_p^2$). Учитывая, что число протонов в тяжелых ядрах примерно пропорционально числу нейтронов, заключаем, что кулоновская энергия взаимодействия прямо пропорциональна квадрату числа частиц в ядре: $\sim N^2$. С другой стороны, силы ядерного притяжения являются короткодействующими, их действие проявляется лишь на расстояниях порядка 10^{-15} см, т.е. посредством ядерных сил между собой могут взаимодействовать лишь соседние ядерные частицы. А это означает, что энергия ядерного взаимодействия возрастает пропорционально первой степени числа частиц N в ядре, а не квадрату числа частиц, как в случае кулоновской энергии взаимодействия. Следовательно, энергия ядерного взаимодействия возрастает с числом частиц в ядре медленнее, чем энергия кулоновского взаимодействия. При малом числе частиц энергия ядерного взаимодействия значительно больше энергии кулоновского взаимодействия, потому что ядерные силы значительно больше кулоновских сил. Но при увеличении числа частиц наступает такой момент, когда ядерные силы притяжения уже не в состоянии хотя бы уравновесить кулоновские силы отталкивания, и ядро становится нестабильным. Этим и обусловливается наличие конца периодической системы элементов.

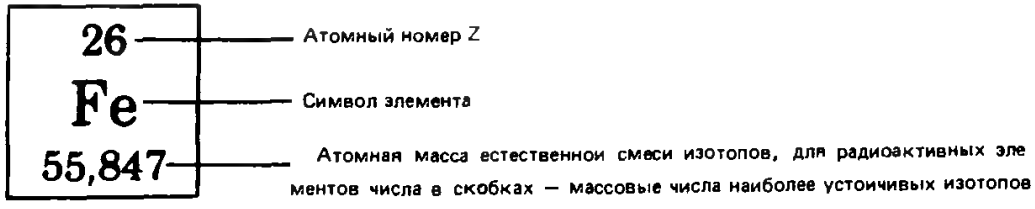


Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907)
Русский химик, ученый и педагог, прогрессивный общественный деятель. Открыл периодический закон химических элементов, предложил способ фракционного разделения нефти, изобрел вид бездымного пороха. Автор фундаментальных работ по химии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, экономике и др.

Характеристика полученных трансурановых элементов. Однако ряд нестабильных элементов периодической системы, лежащих после урана, может быть получен искусственно. Эти элементы называются *трансурановыми*. Они относятся к ряду актинидов (см. § 55). Лишь три элемента из этого ряда, а именно: торий ($Z = 90$), протактиний ($Z = 91$) и уран ($Z = 92$) – существуют стабильно в природе. В ряду актинидов происходит заполнение глубоко лежащих $5f$-состояний, в то время как состояния $6s$, $6p$, $7s$ и частично $6d$ заполнены. Нетрудно видеть, что в ряду актинидов повторяется ситуация, которая существует в ряду лантанидов, когда происходит заполнение $4f$-состояний.

К числу трансурановых элементов, полученных искусственным путем, относятся следующие: нептуний ($Z = 93$), плутоний ($Z = 94$), америций ($Z = 95$), кюрий ($Z = 96$), берклий ($Z = 97$), калифорний ($Z = 98$), эйнштейний ($Z = 99$), фермий ($Z = 100$), менделевий ($Z = 101$), нобелий ($Z = 102$), лоуренсий ($Z = 103$). Первые трансурановые элементы – нептуний и плутоний – получены в 1940 г. Нобелий был открыт в 1958 г., лоуренсий – в 1961 г. Большинство из трансурановых элементов найдено в лаборатории, которой руководил Г. Сиборг.


Группы I II III IV V VI VII O
Периоды
1 H 1.00797 He 4,0026
2 Li 6,939 Be 9 0122 B 10 811 C 12.01115 N 14 0067 O 15,9994 F 8 9984 Ne 20,183
3 Na 22 9898 Mg 24,312 Переходные элементы Al 26 9815 Si 28,086 P 30,9738 S 32,064 Cl 35,453 Ar 39,948
4 K 39.102 Ca 40,08 Sc 44 956 Ti 47,90 V 50,942 Cr 51,996 Mn 54 9380 Fe 55 647 Co 58,9332 Ni 58 71 Cu 63,54 Zn 65 37 Ga 69,72 Ge 72,59 As 74,9216 Se 78,96 Br 79,909 Kr 83,80
5 Rb 85,47 Sr 87,62 Y 88,905 Zr 91,22 Nb 92,906 Mo 95,94 Tc (99) Ru 101 07 Rh 102,905 Pd 106 4 Ag 107,870 Cd 112 40 In 114,82 Sn 118 69 Sb 121,75 Te 127,60 I 126,9044 Xe 131,30
6 Cs 132,905 Ba 137,34 * Hf 178,49 Ta 180,948 W 183,85 Re 186,2 Os 190,2 Ir 192,2 Pt 195,09 Au 196,967 Hg 200,59 Tl 204,37 Pb 207,19 Bi 208,980 Po (210) At (210) Rn (222)
7 Fr (223) Ra (227) (89–103) † (104) (105) (106)
Лантаниды: La 138,91 Ce 140,12 Pr 140,907 Nd 144 24 Pm (145) Sm 150 35 Eu 151,96 Gd 157,25 Tb 158,924 Dy 162,50 Ho 164,930 Er 167,26 Tm 168,934 Yb 173,04 Lu 174,97
Актиниды: Ac (227) Th 232,038 Pa (231) U 238 03 Np (237) Pu (242) Am (243) Cm (245) Bk (249) Cf (249) Es (254) Fm (252) Md (256) No (254) Lw (257)


26
Fe
55,847
Атомный номер Z
Символ элемента
Атомная масса естественной смеси изотопов, для радиоактивных элементов числа в скобках — массовые числа наиболее устойчивых изотопов

Мы приведем лишь некоторые данные о трансурановых элементах, так как подробное описание их свойств выходит за рамки книги

Первый из трансурановых элементов – нептуний Np ($Z = 93$) – получен в 1940 г. при облучении урана дейтронами, ускоренными в циклотроне. В результате захвата ураном нейтрона, который первоначально входит в состав дейтрона, образуется изотоп урана ^{239}U. Затем этот изотоп урана с периодом полураспада 23 мин испускает электрон и превращается в нептуний ^{239}Np. Период полураспада ^{239}Np равен 2,3 дня. Известны изотопы нептуния от ^{231}Np до ^{240}Np. Периоды полураспада изотопов нептуния варьируются в широких пределах, от 7,3 мин до $2{,}2 \cdot 10^6$ лет. Название «нептуний» исходит из аналогии с названием планеты Нептун, которая в Солнечной системе следует за планетой Уран. Получены весовые количества нептуния

Следующий трансурановый элемент – плутоний Pu ($Z = 94$) – получен в том же 1940 г. из нептуния в результате испускания последним электрона с периодом полураспада 2,3 дня. Известны изотопы плутония от ^{232}Pu до ^{246}Pu. Периоды полураспада изотопов плутония заключены в пределах от 20 мин до 4,9 10^{10} лет. В частности, период полураспада ^{239}Pu составляет 24 360 лет, а его время жизни относительно спонтанного деления равно $5.5 \cdot 10^{15}$ лет. Название произошло от аналогии с порядком планет в Солнечной системе (после Нептуна следует Плутон).

Америций Am ($Z = 95$) открыт в 1944 г. Изотоп плутония ^{241}Pu в результате испускания электрона с периодом полураспада 13 лет превращается в изотоп ^{241}Am. Этот изотоп имеет период полураспада 470 лет Известны изотопы америция от ^{237}Am до ^{246}Am с периодами полураспада, варьирующими от 25 мин до примерно 8000 лет В ряду лантанидов этому элементу соответствует европий, названный в честь Европы. Элемент с $Z = 95$ назван америцием в честь Америки. Америций получен в граммовых количествах.

Кюрий Cm ($Z = 96$) открыт в 1944 г среди продуктов облучения ^{239} Pu ионами гелия с энергией 32 МэВ. Известны изотопы кюрия от ^{238}Cm до ^{249}Cm с периодами полураспада от нескольких часов до десятков миллионов лет. Название было дано этому элементу в честь Пьера и Марии Кюри, выдающихся исследователей в области естественной радиоактивности. Кюрий получен в миллиграммовых количествах.

Берклий Bk ($Z = 97$) найден в 1949 г. в результате облучения мишени из ^{241}Am ионами гелия. Известны изотопы берклия от ^{243}Bk до ^{250}Bk с периодами полураспада от $\approx$ 3ч до 7000 лет Название пошло от города Беркли, где находится лаборатория, в которой были получены многие трансурановые элементы. Берклий получен в количестве десятых долей микрограмма.

Калифорний Cf ($Z = 98$) обнаружен в 1950 г. в результате облучения нескольких миллиграммов ^{242}Cm ионами гелия с энергией 35 МэВ. Извест-

** **Последним стабильным элементом, который существует в природе, является уран Невозможность стабильного существования более тяжелых эпементов объясняется тем, что силы кулоновского отталкивания протонов в ядре не могут быть уравновешены ядерными силами притяжения и ядро становится неустойчивым Перевес сил кулоновского отталкивания протонов в ядре над силами ядерного притяжения между нуклонами ядра обусловливается дальнодействующим характером кулоновских сил**

ны изотопы калифорния от ^{244}Cf до ^{254}Cf с периодами полураспада от 25 мин до нескольких сотен лет. Калифорний получен в количестве сотых долей микрограмма. Назван в честь штата Калифорния и Калифорнийского университета, где был открыт.

Эйнштейний Es ($Z = 99$) был найден в 1952 г. Одновременно с ним был открыт фермий Fm ($Z = 100$). Они были обнаружены при анализе образцов, содержащих тяжелые элементы, после термоядерного взрыва. Известны изотопы эйнштейния от ^{246}Es до ^{256}Es с временами полураспада от нескольких минут до примерно 300 дней. В весовых количествах получен не был. Обнаружены лишь индикаторные количества этого элемента. Назван в честь А. Эйнштейна.

Фермий Fm ($Z = 100$) имеет изотопы от ^{250}Fm до ^{256}Fm с периодами полураспада от получаса до ≈ 30 ч. Получены лишь индикаторные количества этого элемента. Назван в честь Э. Ферми.

Менделевий Md ($Z = 101$) открыт в 1955 г. в результате облучения мишеней, содержащих очень малые количества ^{253}Es, ионами гелия с энергией 41 МэВ. В экспериментах было получено только 17 атомов менделевия с периодом полураспада около 3,5 ч. Массовые числа изотопов менделевия лежат в пределах от 251 до 261, а периоды полураспада – в пределах от нескольких секунд до часа. В последующем было обнаружено несколько сотен атомов менделевия. Назван в честь Д. И. Менделеева.

Нобелий No ($Z = 102$) получен в 1958 г. в результате облучения мишени, содержащей ^{246}Cm, ионами углерода ^{12}C. Образующийся при этом изотоп нобелия ^{254}No с периодом полураспада порядка 3 с превращается в ^{250}Fm. Назван в честь А. Нобеля.

Лоуренсий Lr ($Z = 103$) открыт в 1961 г. Назван в честь Э. Лоуренса, изобретателя циклотрона, потому что с помощью частиц, ускоренных в циклотроне, было найдено большинство трансурановых элементов. Лоуренсием заканчивается ряд актинидов. Названия двух последних трансурановых элеменов (нобелий и лоуренсий) не являются общепринятыми.

Причины чрезвычайно малых времен жизни очень тяжелых трансурановых элементов. Более тяжелые трансурановые элементы получаются в результате ядерных реакций слияния и деления, в которых участвуют тяжелые ядра. При бомбардировке мишеней из плутония, кюрия и калифорния ионами углерода, кислорода и неона образуются сильно возбужденные составные ядра, для «остывания» которых необходимо испускание нескольких нейтронов. Однако вероятность деления таких составных ядер оказывается во много раз больше вероятности испускания нейтронов, в результате чего лишь ничтожная часть составных ядер ($10^{-8} - 10^{-10}$) превращается в трансурановые элементы. Бомбардировкой мишени из ядер свинца ионами аргона, титана и хрома также удалось найти несколько трансурановых элментов. Все они имеют очень короткие времена жизни и получены в чрезвычайно малых количествах. К настоящему времени имеются трансурановые элементы до $Z = 109$ включительно. Их общепринятого наименования пока нет.

57. Рентгеновские спектры

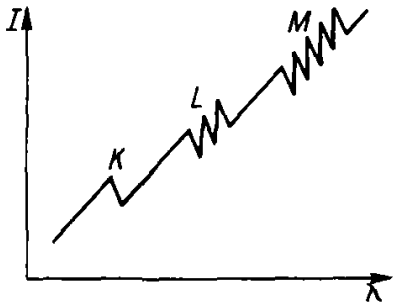
Описываются основные экспериментальные закономерности рентгеновских спектров и дается их теоретическое истолкование

Рентгеновское излучение. Физические свойства рентгеновского излучения рассмотрены в § 6. В частности, по

результатам дифракции рентгеновского излучения на кристаллах можно измерить длину волны, если известна структура кристалла, а если известна длина волны, то можно определить структуру. Длина волны рентгеновского излучения заключена примерно в пределах от 10^{-3} до 10 нм, а энергия квантов излучения – от 100 эВ до 1 МэВ.

Рентгеновские спектры бывают двух видов: сплошные и линейчатые. *Сплошные спектры* возникают при торможении быстрых электронов в веществе антикатода и являются обычным тормозным излучением электронов. Строение сплошного спектра не зависит от материала антикатода. *Линейчатый спектр* состоит из отдельных линий излучения. Он зависит от материала антикатода и полностью характеризуется им. Каждый элемент обладает своим, характерным для него линейчатым спектром. Поэтому линейчатые рентгеновские спектры называются также *характеристическими*.

Особенности рентгеновских спектров. Между рентгеновскими линейными спектрами и оптическими линейчатыми спектрами существует три коренных различия. Во-первых, частота рентгеновского излучения в тысячи раз больше, чем частота оптического излучения. Это означает, что энергия рентгеновского кванта в тысячи раз больше энергии оптического кванта. Во-вторых, рентгеновские спектры различных элементов имеют одинаковую структуру, в то время как структура оптических спектров различных элементов существенно различается. В-третьих, оптические спектры поглощения состоят из отдельных линий, совпадающих с линиями излучения главной серии соответствующего элемента. Рентгеновские спектры



89

Рентгеновские спектры поглощения

поглощения не похожи на рентгеновские спектры испускания: они состоят из нескольких полос с резким длинноволновым краем (рис. 89).

Объяснение особенностей рентгеновских спектров. Все эти особенности рентгеновских спектров объясняются механизмом их испускания, который находится в полном согласии со строением электронных оболочек, изложенным в предыдущих параграфах. Электрон, падающий на материал антикатода, сталкиваясь с атомами антикатода, может выбить электрон с одной из внутренних оболочек атома. В результате этого получается атом, у которого отсутствует электрон на одной из внутренних оболочек. Следовательно, электроны более внешних оболочек могут переходить на освободившееся место. В результате этого испускается квант, который и является квантом рентгеновского излучения.

Энергия электрона в кулоновском поле ядра с зарядом Ze

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}Z^2. \qquad (57.1)$$

Энергию электрона на одной из внутренних оболочек атома можно представить в виде

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}(Z - a_n)^2, \qquad (57.2)$$

где a_n учитывает экранировку ($a_n \ll Z$) поля ядра внутренними электронами и возмущения со стороны других электронов. При переходе электрона на освободившееся место на внутренней оболочке с внешней оболочки излучается квант, частота которого

$$\omega = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{\hbar} = \frac{R}{n_1^2}(Z - a_{n_1})^2 - \frac{R}{n_2^2}(Z - a_{n_2})^2 \qquad (57.3)$$

Поскольку Z для тяжелых атомов велико, энергия термов (57.2) также велика по сравнению с энергией оптических термов. Следовательно, и частоты излучения в соответствии с формулой (57.3) велики по сравнению с оптическими частотами. Этим объясняется большая энергия рентгеновских квантов

Закон Мозли. Поскольку внутренние оболочки атомов имеют одинаковое строение, поправки a_n в формуле (57.2) для данной оболочки (для данного n) должны быть одинаковыми. Отсюда следует, что
все тяжелые атомы должны иметь одинаково построенные рентгеновские спектры, лишь у более тяжелых атомов спектр смещается в сторону больших частот.

Это полностью подтверждается экспериментом и доказывает, что внутренние оболочки атомов имеют одинаковое строение, как это и предполагалось при объяснении периодической системы элементов. Общий вид рентгеновского терма может быть представлен следующим образом:

$$T(n) = \frac{R(Z - a)^2}{n^2}. \qquad (57.4)$$

Тогда

$$\sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{1}{n}(Z - a) \qquad (57.5)$$

Это равенство выражает *закон Мозли*, открытый экспериментально. Закон Мозли показывает, что
корни квадратные из рентгеновских термов зависят линейно от зарядового числа Z элементов

Если электрон выбит из K-оболочки ($n = 1$), то при переходе на освободившееся место электронов с других оболочек излучается рентгеновская K-серия. При переходе электронов на освободившееся место в L-оболочке ($n = 2$) излучается L-серия и т.д. Таким образом, экспериментально наблюдаемая одинаковость структуры рентгеновских спектров и закон Мозли подтверждают представления, употребляемые при интерпретации периодической системы элементов.

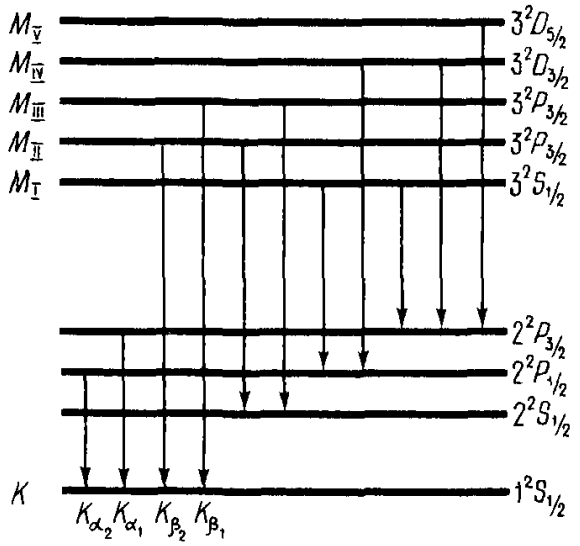
Особенность рентгеновских спектров поглощения также объясняется фактом связи испускания рентгеновского излучения с внутренними оболочками атома. В результате поглощения рентгеновского кванта атомом может произойти вырывание электрона с одной из внутренних оболочек атома, т.е. процесс *фотоионизации*. Каждая из полос поглощения соответствует вырыванию электрона из соответствующей оболочки атома. Полоса K (рис. 89) образуется в результате выбивания электрона из самой внутренней оболочки атома – K-обо-

** **Рентгеновские спектры различных элементов имеют одинаковую структуру, в то время как структура оптических спектров различна**
Оптические спектры поглощения состоят из отдельных линий, совпадающих с линиями излучения главной серии соответствующего элемента, а рентгеновские спектры поглощения не похожи на рентгеновские спектры испускания и состоят из нескольких полос с резким длинноволновым краем
Закономерности рентгеновских спектров свидетельствуют об одинаковости строения внутренних обопочек атома и отсутствии какой-либо периодичности в их строении.

лочки, полоса L – из второй оболочки и т. д. Резкий длинноволновой край каждой полосы соответствует началу процесса фотоионизации, т. е. вырыванию электрона из соответствующей оболочки без сообщения ему дополнительной кинетической энергии Длинноволновая часть полосы поглощения соответствует актам фотоионизации с сообщением электрону избыточной кинетической энергии. Структуры рентгеновских спектров поглощения тяжелых элементов аналогичны друг другу и подтверждают одинаковость строения внутренних оболочек атомов тяжелых элементов.

На рис. 89 видно, что каждая из полос поглощения имеет тонкую структуру: в K-полосе есть один максимум, в L-полосе - три максимума, в M-полосе – пять максимумов. Это объясняется тонкой структурой рентгеновских термов

Дублетный характер рентгеновских спектров. Каждый рентгеновский терм соответствует состоянию оболочки, из которой удален один из электронов. Число энергетических состояний, соответствующих одному удаленному электрону, можно найти с помощью следующего рассуждения. У замкнутой оболочки полный орбитальный момент L_L, полный спиновый момент L_S и полный механический момент L_J равны нулю. Если из этой оболочки удален электрон с некоторым орбитальным моментом L_l, спиновым моментом L_s и полным моментом L_j, то оставшаяся конфигурация будет обладать полным орбитальным, спиновым и механическим моментами, численно равными соответствующим моментам удаленного электрона. Поэтому энергетические состояния замкнутой оболочки без одного электрона имеют такую же мультиплетность, как и



90

Схема рентгеновских уровней и квантовых переходов

энергетические состояния одного электрона Но термы одного электрона дублетны. Следовательно, и рентгеновские термы должны быть дублетными.

В K-оболочке имеется $n = 1$, $l = 0$, $s = {}^1/_2$, $j = {}^1/_2$ для каждого из электронов. Если один из электронов вырван, то у оставшейся оболочки (одного электрона) $L = 0$, $S = {}^1/_2$, $J = {}^1/_2$, т. е. состояние $^2S_{1/2}$, которое принадлежит дублетному семейству состояний, хотя, будучи S-состоянием, не приводит к энергетическому расщеплению уровней (рис. 90). Поэтому в K-полосе поглощения есть лишь один максимум.

Электронная конфигурация L-оболочки имеет вид $2s^22p^6$. В этой оболочке в p-состоянии находятся два электрона с $j = {}^1/_2$ и четыре электрона с $j = {}^3/_2$ Если вырывается один из электронов в $2s_{1/2}$-состоянии, то возникает состояние $^2S_{1/2}$. Если вырывается один из электронов в $2p_{1/2}$-состоянии, то возникает состояние $^2P_{1/2}$, а при выбивании одного из электро-

нов в $2p_{3/2}$-состоянии возникает состояние $^2P_{3/2}$. Таким образом, с L-оболочкой связано три энергетических состояния (рис. 90). Обычно эти уровни обозначают L_{I}, L_{II}, L_{III}. Они дают три максимума поглощения в L-полосе.

Аналогично, M-состояния распадаются на пять рентгеновских подуровней: M_{I}, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_{V}. Они дают пять максимумов поглощения в M-полосе.

Линии испускания в рентгеновских спектрах получаются в результате переходов между рентгеновскими уровнями с учетом обычных правил отбора:

$$\Delta L = \pm 1,\ \Delta J = 0, \pm 1. \qquad (57.6)$$

Линии дублета **K-серии, образующие**ся в результате переходов с уровней L-оболочки на уровень K-оболочки, обозначают K_{α_1} и K_{α_2}. Линии дублета K-серии, получающиеся при переходе с уровней M-оболочки на уровень K-оболочки, обозначают K_{β_1} и K_{β_2}. Аналогично возникают и остальные линии излучения в рентгеновском спектре (рис. 90).

Следовательно, закономерности рентгеновских спектров находятся в хорошем согласии с представлениями об одинаковости строения внутренних оболочек атома и отсутствии какой-либо периодичности в их строении. Лишь внешние оболочки атомов периодически повторяются, что и обусловливает периодическое повторение химических свойств элементов.

Задачи

11.1. Волновая функция атома гелия с достаточной степенью точности может быть представлена в виде
$\Psi = [\alpha^3/(\pi a_0^3)] \exp[-\alpha(r_1 + r_2)/a_0]$ $(\alpha = 27/16)$,
где r_1 и r_2 расстояния электронов от ядра. Найти электрический потенциал атома.

11.2. Какое напряжение надо приложить к рентгеновской трубке, чтобы получить рентгеновское излучение с длиной волны 0,5 нм?

11.3. Найти длины волн первых двух линий в спектре однократно ионизованного атома гелия, соответствующих первым двум линиям серии Бальмера в спектре атома водорода.

11.4. Энергия полной (двукратной) ионизации атома гелия равна 78,98 эВ. Найти энергию однократной ионизации атома гелия и энергию ионизации иона гелия He^+.

Ответы

11.1. $\varphi(r) = 2e/(1/r + \alpha/a_0)\exp(-2\alpha r/a_0)$ **11.2.** 2,5 10^3 эВ **11.3.** 1,89 нм, 1,216 нм **11.4.** 24,82 эВ, 54,156 эВ

58

Химическая связь

59

Ион молекулы водорода.
Метод орбиталей

60

Молекула водорода

61

Валентность
Метод валентных связей

62

Структура молекул

63

Колебательные и вращательные спектры молекул

64

Электронные спектры молекул

12

МОЛЕКУЛЫ

Хотя молекула и состоит из электрически нейтральных атомов, силы, удерживающие атомы в молекуле, являются электромагнитными по своему происхождению. Теоретическое рассмотрение строения молекул, их энергетического спектра, электрических и магнитных свойств, взаимодействия с электромагнитным полем и т. д. в принципе не отличается от рассмотрения соответствующих вопросов для атома. Однако в теории молекул используются многие модели, понятия, методы расчета и т. д., которые специфичны для молекул и не встречаются в теории атома.

58. Химическая связь

Описываются ковалентная и ионная связи атомов в молекуле

Типы химической связи. При рассмотрении молекул прежде всего возникает вопрос о природе сил, которые удерживают вместе нейтральные атомы, образующие молекулу, т е. обеспечивают между собой связь атомов. Они называются *химической связью*.

Существует два типа химической связи: а) ионная связь, б) ковалентная связь.

Ионная связь ничем не отличается от сил притяжения между разноименными электрическими зарядами

Например, ион натрия Na^+ и ион хлора Cl^- притягиваются друг к другу и образуют молекулу NaCl. Надо лишь объяснить, почему они, образовав молекулу, продолжают все же взаимодействовать как ионы Однако с помощью ионной связи не удается объяснить строение всех молекул. Например, нельзя понять, почему два нейтральных атома водорода H образуют молекулу H_2 (из-за их идентичности нельзя считать один ион водорода H^+ положительным, а другой – отрицательным H^-). Эта связь может быть объяснена лишь квантово-механическими особенностями взаимодействия. Она называется *ковалентной связью*. Эта связь позволяет дать полное объяснение валентности атомов, совершенно необъяснимой в рамках классической теории взаимодействия зарядов, потому что свойство насыщения совершенно чуждо природе взаимодействия по законам классической физики.

Ковалентная связь. Чтобы понять природу ковалентной связи, проще всего начать с одномерной модели. В § 26 была описана одномерная яма конечной глубины (см рис 56). Рассмотрим движение электрона в двух потенциальных ямах того же вида, как и на рис. 56, но разделенных потенциальным барьером конечной ширины. Вид этих двух потенциальных ям изображен на рис. 91, *а*. Ширина потенциального барьера между ямами равна b. Ясно, что при $b \to \infty$ имеются две изолированные ямы (рис. 56). В этом случае волновые функции электронов в различных ямах не перекрываются и можно сказать, что электрон движется в той или другой потенциальной яме. Уровни энергии электрона получаются в результате решения уравнения (26.18).

При конечных значениях b уже нельзя говорить о полностью изолированных потенциальных ямах В результате туннельного эффекта электрон переходит из одной ямы в другую. Этот эффект тем больше, чем меньше ширина барьера b. В этом случае представление о движении электрона в какой-то конкретной яме несостоятельно – электрон обобществлен, он движется в обеих потенциальных ямах, в результате уровни энергии электрона изменяются. Это изменение уровней электрона при наличии нескольких потенциальных ям лежит в основе понимания природы ковалентной. Поясним это на примере рассматриваемой модели.

Нас интересует случай $E < E_{по}$ Решение проводится аналогично тому, как это было сделано в § 26 для ямы, изображенной на рис. 56. В полной аналогии с (26.16, I) и (26.16, II) решения в областях *I*, *II* и *III* (рис. 91, *а*) имеют такой вид:

$$\begin{aligned} &\text{(I)}\ \Psi_1 = A_1 \sin \varkappa_1 x, \\ &\text{(II)}\ \Psi_2 = C_2 e^{-kx} + D_2 e^{kx}, \\ &\text{(III)}\ \Psi_3 = A_3 \sin [\varkappa_1 (2a + b - x)], \end{aligned} \qquad (58.1)$$

где

$$\varkappa_1 = \sqrt{2mE}/\hbar, \quad k = \sqrt{2m(E_{\text{по}} - E)}/\hbar.$$

Условия непрерывности волновых функций и ее производных имеют следующий вид:

$$A_1 \sin \varkappa_1 a = C_2 e^{-ka} + D_2 e^{ka},$$
$$A_1 \varkappa_1 \cos \varkappa_1 a = k(-C_2 e^{-ka} + D_2 e^{ka}), \tag{58 2}$$
$$C_2 e^{-k(a+b)} + D_2 e^{k(a+b)} = A_3 \sin \varkappa_1 a,$$
$$k(-C_2 e^{-k(a+b)} + D_2 e^{k(a+b)}) = -A_3 \varkappa_1 \cos \varkappa_1 a$$

Исключение из этих уравнений величин C_2 и D_2 приводит к уравнениям

$$(\varkappa_1 \operatorname{ctg} \varkappa_1 a + k) A_1 e^{kb} = -(\varkappa_1 \operatorname{ctg} \varkappa_1 a - k) A_3, \tag{58.3}$$
$$-(\varkappa_1 \operatorname{ctg} \varkappa_1 a - k) A_1 e^{-kb} = (\varkappa_1 \operatorname{ctg} \varkappa_1 a + k) A_3$$

Для существования нетривиальных решений этой системы уравнений относительно A_1 и A_3 необходимо, чтобы определитель детерминанта системы был равен нулю. Тогда

$$\varkappa_1 \operatorname{ctg} \varkappa_1 a + k = \pm (\varkappa \operatorname{ctg} \varkappa_1 a - k) e^{-kb} \tag{58 4}$$

– уравнение для определения уровней энергии.

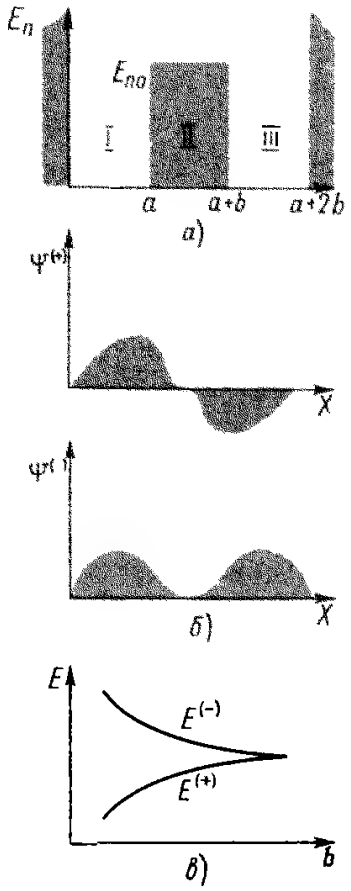
При $b = \infty$ правая часть (58.4) обращается в нуль и это уравнение превращается в уравнение (26.18) для одной ямы, как и следовало ожидать. Наличие двух знаков в правой части (58.4) показывает, что при конечных значениях b каждый уровень энергии изолированной ямы расщепляется на два подуровня. Это расщепление имеет большое значение Чтобы выяснить его характер и особенности волновых функций, которые связаны с каждым из расщепившихся уровней энергии, рассмотрим случай, когда $kb \gg 1$ и $\varkappa_1 \ll k$, т.е. случай, когда энергия частицы много меньше высоты потенциального барьера $E_{\text{по}}$, ширина которого не очень мала. При этих условиях в правой части (58.4) величину $\operatorname{ctg} \varkappa_1 a$ можно приближенно заменить ее выражением, получающимся при $b \to \infty$, т.е. считать, что $\operatorname{ctg} \varkappa_1 a = -k/\varkappa_1$. Благодаря этому уравнение (58.4) принимает вид

$$\operatorname{ctg} \varkappa_1 a = -k/\varkappa_1 \pm 2ke^{-kb}/\varkappa_1, \tag{58.5а}$$

или с той же точностью

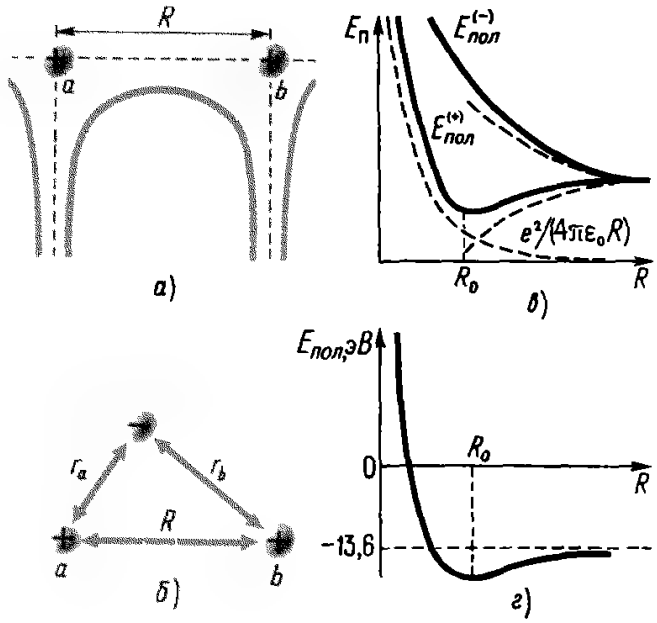
$$\operatorname{tg} \varkappa_1 a = -\frac{\varkappa_1}{k} \mp 2\frac{\varkappa_1}{k} e^{-kb}. \tag{58 5б}$$

Так как $\varkappa_1 \ll k$, то (58.5б) удобнее решать по методу последовательных приближений. В нулевом приближении



91

Одномерная модель возникновения ковалентной связи



92

К расчету энергии ковалентной связи в молекуле водорода

$$\varkappa_1^{(0)} = \pi n/a, \qquad E_n^{(0)} = \pi^2\hbar^2 n^2/(2ma^2). \quad (58.6)$$

В следующем приближении

$$\varkappa_1 = \frac{\pi n}{a} - \frac{\varkappa_1^{(0)}}{ak_0} \mp 2\frac{\varkappa_1^{(0)}}{ak_0} e^{-k_0 b}, \quad (58.7а)$$

$$E_n = E_n^{(0)} - \frac{2E_n^{(0)}}{ak_0} \mp 4\frac{E_n^{(0)}}{ak_0} e^{-k_0 b}, \quad (58.7б)$$

где

$$k_0 = \hbar^{-1}\sqrt{2m(E_{по} - E_n^{(0)})}. \quad (58.7в)$$

Первые два члена в (58.7б) $E_n^{(1)} = E_n^{(0)} - 2E_n^{(0)}/(ak_0)$ не зависят от b и дают приближенные значения уровней энергии для частицы в изолированной потенциальной яме (см. рис. 56). Последний член представляет расщепление уровней энергии, обусловленное взаимодействием двух потенциальных ям.

Найдем волновые функции, соответствующие расщепившимся уровням. Нижнему уровню

$$E_n^{(-)} = E_n^{(1)} - 4\frac{E_n^{(0)}}{ak_0} e^{-k_0 b} \quad (58.8)$$

соответствуют коэффициенты

$$D_2^{(-)} = (-1)^{n-1}\frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0} A_1^{(-)} e^{-k_0(a+b)},$$

$$C_2^{(-)} = (-1)^{n-1}\frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0} A_1^{(-)} e^{k_0 a}, \quad (58.9)$$

$$A_3^{(-)} = A_1^{(-)}.$$

Коэффициент $A_1^{(-)}$ может быть найден из условий нормировки. С помощью (58.9) волновая функция, соответствующая нижнему уровню энергии, выражается в виде

$$\Psi_1^{(-)} = A_1^{(-)} \sin \varkappa_1^{(0)} x,$$

$$\Psi_2^{(-)} = (-1)^{n-1} A_1^{(-)} \frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0}[e^{-k_0(x-a)} +$$

$$+ e^{k_0(a+b-x)}], \quad (58.10)$$

$$\Psi_3^{(-)} = A_1^{(-)} \sin[\varkappa_1^{(0)}(2a + b - x)].$$

Аналогично, верхнему уровню энергии

$$E_n^{(+)} = E_n^{(1)} + 4\frac{E_n^{(0)}}{ak_0} e^{-k_0 b} \quad (58.11)$$

соответствуют коэффициенты

$$D_2^{(+)} = -(-1)^{n-1}\frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0} A_1^{(+)} e^{-k_0(a+b)},$$

$$C_2^{(+)} = (-1)^{n-1}\frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0} A_1^{(+)} e^{k_0 a}, \quad (58.12)$$

$$A_3^{(+)} = -A_1^{(+)}$$

и волновые функции

$$\Psi_1^{(+)} = A_1^{(+)} \sin \varkappa_1^{(0)} x,$$

$$\Psi_2^{(+)} = (-1)^{n-1} A_1^{(+)} \frac{\varkappa_1^{(0)}}{k_0}[e^{-k_0(x-a)} -$$

$$- e^{-k_0(a+b-x)}], \quad (58.13)$$

$$\Psi_3^{(+)} = -A_1^{(+)} \sin[\varkappa_1^{(0)}(2a + b - x)]$$

Волновые функции $\Psi^{(-)}$ и $\Psi^{(+)}$ для состояния $n = 1$ изображены на рис. 91, *б*. Из рис. 91, *б* и формул

(58.10) и (58.13) видно, что функция $\Psi^{(-)}$ симметрична относительно точки $x = a + b/2$, а функция $\Psi^{(+)}$ антисимметрична относительно той же точки. То, что волновые функции должны обладать определенной симметрией относительно точки $x = a + b/2$, следует из симметрии потенциального поля, в котором движется частица относительно этой точки.

Резюмируя, можно сказать, что благодаря наличию двух потенциальных ям уровни энергии электрона расщепляются. Энергия электрона в состояниях с антисимметричной волновой функцией повышается, а в состояниях с симметричной волновой функцией понижается. Это заключение имеет общий характер, оно справедливо для потенциальных ям любой формы.

Расщепление зависит от расстояния между ямами: с увеличением расстояния расщепление уменьшается, стремясь к нулю при бесконечном расстоянии между ямами (рис. 91, *в*). Свойство расщепления уровней при наличии ряда потенциальных ям играет очень большую роль в зонной теории твердых тел (см. § 66). Здесь мы заметим лишь, что если бы вместо двух ям было три, то каждый из уровней расщепился бы на три подуровня. Вообще при наличии N ям каждый из уровней расщепляется на N подуровней. Это утверждение будет использовано в зонной теории твердых тел.

Рассмотрим два положительных точечных заряда, находящихся на расстоянии R друг от друга, и электрон, движущийся в поле этих зарядов. Электрон движется в двух потенциальных ямах, создаваемых положительными зарядами (рис. 92, *а*). Можно допустить, что эти два положительных заряда являются протонами. Тогда модель представляет ион молекулы водорода. Хотя в данном случае потенциальные ямы не прямоугольные, общие результаты, полученные для двух прямоугольных ям, остаются справедливыми. Энергию электрона в некотором состоянии при бесконечном расстоянии между ядрами обозначим $E(n)$. При конечном расстоянии между ядрами этот уровень расщепляется на два: $E^{+}(n, R)$ – энергия электрона в состоянии, описываемом симметричной волновой функцией, и $E^{(-)}(n, R)$ – энергия электрона в состоянии, описываемом антисимметричной волновой функцией. Зависимость $E^{(+)}(n, R)$ и $E^{(-)}(n, R)$ от расстояния $b = R$ показана на рис. 92, *б*. Ясно, что при бесконечном расстоянии выполняется равенство $E^{(+)}(n, \infty) = E^{(-)}(n, \infty) = E(n)$.

Полная энергия системы равна энергии взаимодействия отталкивающихся положительных зарядов ядер и энергии электрона:

$$E^{(+)}_{\text{пол}} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 R) + E^{(+)}(n, R), \qquad (58\ 14а)$$

$$E^{(-)}_{\text{пол}} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 R) + E^{(-)}(n, R), \qquad (58.14б)$$

Поведение полной энергии в зависимости от расстояния R для симметричной и антисимметричной волновых функций электрона показано на рис. 92, *б*. При уменьшении расстояния между ядрами для антисимметричных волновых функций полная энергия возрастает. Это означает, что для сближения ядер надо затратить энергию извне. Следовательно, в этом случае действуют силы отталкивания, препятствующие сближению

** **Ионная связь ничем не отличается от сил притяжения между разноименными электрическими зарядами Ковалентная связь обусловливается увеличением плотности отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами молекулы**

ядер. Так как полная энергия при сближении ядер возрастает более быстро, чем энергия $e^2/(4\pi\varepsilon_0 R)$ взаимодействия ядер при отсутствии электрона, то наличие электрона с антисимметричной волновой функцией увеличивает силы отталкивания между ядрами. Ясно, что никакой молекулы при этом образоваться не может.

Совершенно по-другому обстоит дело в том случае, когда электрон находится в состоянии с симметричной волновой функцией. Как видно на рис. 92, *б*, полная энергия $E_{\text{пол}}^{(+)}$ уменьшается, когда расстояние между ядрами уменьшается, если только это расстояние больше R_0 Таким образом, при уменьшении расстояний между ядрами выделяется энергия, а это означает, что между ядрами действуют силы притяжения. При $R < R_0$ энергия при уменьшении расстояния R возрастает. Это означает, что при $R < R_0$ между ядрами действуют силы отталкивания. Ядра находятся в устойчивом равновесии на расстоянии $R = R_0$ друг от друга; при $R > R_0$ возникают силы притяжения, которые стремятся уменьшить это расстояние и сделать $R = R_0$; при $R < R_0$ возникают силы отталкивания, которые стремятся увеличить расстояние и сделать $R = R_0$. Следовательно, имеется устойчивое состояние двух ядер и электрона, т. е. образовалась молекула.

Связь в молекуле, обусловленная обобществленными электронами, называется ковалентной

Физическая сущность ковалентной связи состоит в следующем. Электрон в поле ядра находится в определенном квантовом состоянии с определенной энергией Если расстояние между ядрами изменяется, то изменяются и состояние движения электрона, и его энергия. Между ядрами действуют силы отталкивания, поэтому энергия взаимодействия между ними увеличивается при уменьшении расстояния. Однако если энергия электрона при уменьшении расстояния уменьшается более быстро, чем увеличивается энергия взаимодействия ядер, то полная энергия системы при уменьшении расстояния уменьшается. Это означает, что в системе из двух отталкивающихся ядер и электрона действуют силы, стремящиеся уменьшить расстояние между ядрами, т. е. действуют силы притяжения, которые и обусловливают ковалентную связь в молекуле Они возникают благодаря наличию общего электрона, т. е. благодаря обмену электроном между атомами, и, следовательно, являются обменными квантовыми силами.

Ионная связь. Наиболее стабильная электронная конфигурация атома состоит из замкнутых электронных оболочек, в которых все электронные состояния заполнены.

Атомы с незамкнутыми внешними электронными оболочками или лишаются электронов, или присоединяют дополнительные электроны, чтобы внешняя оболочка стала замкнутой. В результате образуются положительные или отрицательные ионы

Энергия, необходимая для удаления электрона из атома, называется *энергией ионизации*. Она является количественной мерой прочности связей самых внешних электронов с атомом. В результате ионизации атом становится ионом. При образовании внешней замкнутой оболочки присоединяется электрон к атому и происходит выделение энергии, называемой *энергией сродства* к электрону. Энергия сродства равна с обратным знаком энергии ионизации положительного

иона, который образуется в результате присоединения электрона к атому, и поэтому является количественной мерой прочности связи соответствующего электрона с положительным ионом.

Замкнутыми электронными оболочками обладают благородные (инертные) газы (гелий, неон, аргон и т. д.). Именно замкнутостью оболочек объясняется их инертность относительно вступления в химические реакции с другими элементами.

Добавление одного электрона к замкнутой оболочке благородного газа приводит к образованию электронной конфигурации щелочного металла (литий, натрий, калий и т. д.). К этой группе в периодической системе элементов принадлежит и атом водорода, у которого электронная конфигурация состоит из одного электрона. Щелочные металлы легко теряют этот дополнительный электрон и превращаются в отрицательные однократно заряженные ионы Li^-, Na^-, K^- и т. д Удаление одного электрона из замкнутой оболочки благородного газа приводит к образованию электронной конфигурации галогенов (фтор, хлор, бром, иод и т. д.). Галогены стремятся присоединить себе электрон и превратиться в однократно заряженный положительный ион F^+, Cl^+, Br^+, I^+, ...

Энергии ионизации щелочных металлов убывают с ростом порядкового номера элемента (у H, Li, Na, K они равны соответственно 13,6; 5,4; 5,1; 4,3 эВ) Это объясняется тем, что внешний электрон находится в поле заряда ядра Ze, экранированного зарядом $-(Z-1)e$ замкнутых внутренних оболочек, т. е в эффективном поле одного и того же заряда $Ze - (Z-1)e = e$, однако не на одном и том же расстоянии от центра. С увеличением порядкового номера элемента это расстояние увеличивается и, следовательно, энергия ионизации уменьшается

Энергии сродства галогенов к электрону также уменьшаются с ростом порядкового номера элемента (у F, Cl, Br, I они равны соответственно 3,45; 3,61; 3,36; 3,06 эВ). Объяснение этой зависимости аналогично объяснению роста энергии ионизации щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента.

В пределах каждого периода периодической системы элементов Менделеева при переходе от щелочного металла к благородному газу, относящемуся к тому же периоду, происходит постепенное заполнение внешней оболочки до тех пор, пока она не станет замкнутой. Поэтому с внешней оболочки могут быть удалены 2, 3 электрона и т. д. Энергия ионизации при этом растет. Это объясняется тем, что внешние электроны находятся у этих атомов в эффективном поле $2e$, $3e$ и т. д. Например, электроны внешней оболочки у лития, бериллия, бора и углерода находятся соответственно в эффективном поле заряда e, $2e$, $3e$, $4e$. Если же в пределах периода переходить от инертного газа к щелочному металлу того же периода, то можно говорить об увеличении числа недостающих до замкнутой оболочки электронов. С увеличением числа недостающих электронов энергия сродства к электрону убывает, что объясняется аналогично росту энергии ионизации при переходе к более тяжелым элементам в пределах одного и того же периода.

Ионная связь может возникать между атомами лишь в том случае, когда полная энергия системы двух ионов, образующих молекулу, меньше, чем полная энергия двух ато-

мов, из которых состоит эта молекула, т. е. когда для разделения молекулы на два атома необходимо затратить энергию

Например, если ионы Na^+ и Cl^- находятся на расстоянии $R = 0{,}5$ нм друг от друга, то для их разведения на бесконечное расстояние необходимо затратить энергию $e^2/(4\pi\varepsilon_0 R) = 2{,}9$ эВ. Поскольку энергия ионизации натрия равна 5,1 эВ, а энергия сродства хлора к электрону составляет 3,6 эВ, при обмене электроном между Na^+ и Cl^- высвобождается энергия 1,5 эВ и образуются атомы Na и Cl. Следовательно, для перехода от системы из ионов Na^+ и Cl^-, находящихся на расстоянии 0,5 нм друг от друга, к атомам Na и Cl требуется затратить энергию 2,9 эВ – 1,5 эВ = 1,4 эВ, т. е. в принципе система Na^+Cl^- при $R = 0{,}5$ нм является связанной и может составлять молекулу NaCl. Однако это не означает, что стабильное состояние этой молекулы осуществляется именно при $R = 0{,}5$ нм. При уменьшении R кулоновская энергия связи ионов растет и, следовательно, для увеличения стабильности молекулы выгодно уменьшать расстояние между ионами, т. е. увеличивать роль сил притяжения между ними. Однако наряду с силами притяжения между ионами, являющимися кулоновскими, существуют также силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных оболочек ионов.

При малых расстояниях электронные оболочки ионов начинают перекрываться и их необходимо рассматривать как единую электронную систему, в которой в одном и том же состоянии оказывается уже не один электрон. По принципу Паули некоторые электроны должны перейти в другие более высокие энергетические состояния, которые до этого были незанятыми. Это требует затраты энергии, и, следовательно, при перекрытии электронных оболочек между ионами возникают силы отталкивания.

Стабильные состояния молекулы возникают при равенстве этих сил отталкивания и кулоновских сил притяжения. Зависимость потенциальной энергии от расстояния с учетом сил притяжения и отталкивания показана на рис. 92, *г*, а стабильное состояние соответствует минимуму потенциальной энергии. Для молекулы NaCl этот минимум достигается при $R_0 = 0{,}24$ нм, а потенциальная энергия при этом равна $E_п = -4{,}2$ эВ. Это означает, что для разложения молекулы NaCl на атомы Na и Cl требуется затратить энергию 4,2 эВ.

Ионная связь является слабой, и поэтому соответствующие молекулы часто внешними силами лишаются своей идентичности. Например, молекула NaCl сохраняет свою идентичность лишь в газообразном состоянии. В кристаллах NaCl молекулы распадаются на ионы Na^+ и Cl^-, которые занимают свои места в узлах кристаллической решетки. В кристалл любого размера входит одинаковое число ионов Na^+ и Cl^-, но нет ни одного образования, которое можно было бы назвать молекулой NaCl. Такого типа кристаллы называются *ионными*.

59. Ион молекулы водорода. Метод орбиталей

Описывается физическое содержание приближений, используемых в теории молекул, и излагаются основные понятия метода орбиталей

Приближение Борна – Оппенгеймера. Физика молекул в принципиальном отношении ничем не отличается от

физики атомов. Однако уравнение Шредингера даже для простейшей системы молекулярного типа, состоящей минимум из трех частиц, оказывается, нельзя решить аналитически. Такой простейшей системой является ион молекулы водорода H_2^+, состоящий из двух протонов и одного электрона (рис. 92, *а*) В теоретическом отношении в физике молекул ион молекулы водорода H_2^+ играет такую же важную роль, как атом водорода в атомной физике, и поэтому желательно иметь для него хотя бы приближенное аналитическое решение.

Решение уравнения Шредингера для более сложных молекул становится еще более затруднительным. Поэтому в физике молекул используется приближение Борна – Оппенгеймера, основывающееся на большом различии масс электронов и ядер атомов. Ядра движутся значительно медленнее электронов, и поэтому состояние движения электронов практически мгновенно устанавливается как стационарное состояние, соответствующее мгновенному расположению ядер в молекуле. Это означает: для расчета электронных состояний в каждый момент времени можно принять ядра атомов за неподвижные и рассматривать электроны, движущиеся в стационарном поле неподвижных ядер. В результате получаются решения для конкретных конформаций молекулы.

Для двухатомных молекул конформации характеризуются различными расстояниями между ядрами, а для многоатомных – различным взаимным расположением ядер. Для каждой конформации можно вычислить потенциальную энергию молекулы и выразить ее через параметры, характеризующие конформацию молекулы.

В случае двухатомных молекул получается линия, выражающая зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами, а в случае многоатомных молекул – поверхность, геометрия которой зависит от нескольких параметров. Минимум потенциальной энергии соответствует равновесной конформации молекулы

Ион молекулы водорода. В приближении Борна – Оппенгеймера для иона молекулы водорода можно получить точное решение уравнения Шредингера. Пользуясь обозначениями, показанными на рис. 92, *в*, можно записать уравнение Шредингера в виде

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right)\right]\Psi = 0. \qquad (59\ 1)$$

Для разделения переменных, которое позволяет сравнительно просто получить точное аналитическое решение, необходимо перейти к эллиптическим координатам ξ, η, φ, связанным с переменными r_a и r_b соотношениями

$$\xi = (r_a + r_b)/R, \qquad \eta = (r_a - r_b)/R, \qquad (59.2)$$

φ – азимутальный угол вокруг оси молекулы, проходящей через ядра. В данном случае задача аксиально-симметрична и решение от φ не зависит.

Получение точного решения уравнения Шредингера имеет важное значение для сравнения с результатами эксперимента и проверки применимости квантовой механики к молекулярным системам. Точное решение позволяет проверить справедливость приближения Борна – Оппенгеймера, в рамках которого строится и теория более сложных молекул. Точное решение уравнения (59.1) в эллиптичес-

ких координатах (59.2) полностью подтверждает как применимость квантовой механики к молекулярным системам, так и справедливость приближения Борна–Оппенгеймера. Однако из-за громоздкости вычислений это решение здесь не приводится. Основные физические особенности решения обсуждены в § 58.

Как в атомной, так и в молекулярной физике главную роль играют приближенные методы решения задач Поэтому рассмотрим ион молекулы водорода приближенным методом, широко используемым в физике молекул.

Качественное рассмотрение. Связь в ионе молекулы водорода ковалентная. Она возникает в результате значительного увеличения плотности электронного облака между протонами (см. § 58). При больших расстояниях R вблизи ядра a (рис. 92, *в*) при $r_a \ll r_b$ уравнение (59.1) переходит в уравнение для атома водорода, ядро которого находится в точке a. Волновую функцию основного состояния электрона вблизи a обозначим Ψ_a Аналогичная ситуация существует и вблизи точки b. Таким образом, волновая функция Ψ, являющаяся решением уравнения (59.1), заметно отлична от нуля лишь вблизи точек a и b, а между a и b практически равна нулю. Никакого перекрытия плотностей электронного облака между протонами нет, и никакой ковалентной связи не возникает. При сближении протонов распределение электронной плотности вблизи протонов меняется незначительно, а между протонами электронная плотность становится существенно отличной от нуля, причем по-разному в зависимости от симметрии волновой функции Ψ.

Если волновая функция антисимметрична относительно перестановки $a \leftrightarrow b$, то в средней точке между протонами она обращается в нуль и при сближении протонов не образуется электронного облака, которое могло бы обусловить возникновение ковалентной связи (см. § 58). В случае симметричной волновой функции распределение электронной плотности между протонами не имеет узлов и растет, приводя к возникновению ковалентной связи.

Полная энергия системы слагается из отрицательной энергии связи электрона E_e и положительной энергии взаимодействия отталкивающихся друг от друга протонов $E_p = e^2/(4\pi\varepsilon_0 R)$ При больших R значение $E_e \approx -13{,}6$ эВ, а $E_p \approx 0$. При $R \to 0$ протоны a и b сливаются друг с другом и система становится ионом гелия He^+, для которого $E_e = -54{,}4$ эВ (He^+ – водородоподобный атом с $Z = 2$). Таким образом, при $R \to 0$ имеем $E_e \to -54{,}4$ эВ, а $E_p \to \infty$ как $1/R$. Этих данных достаточно, чтобы начертить качественно зависимость полной энергии $E_{пол} = E_p + E_e$ от R (рис. 92, *г*). Энергия $E_{пол}$ имеет минимум, который обеспечивает возможность существования стабильного состояния иона молекулы водорода. Как показывает эксперимент, энергия связи иона равна 2,65 эВ, а расстояние между протонами составляет 0,106 нм. Под энергией связи понимается энергия, необходимая для разделения H_2^+ на H и H^+. Так как энергия, затрачиваемая на образование H^+, равна $-13{,}6$ эВ, то полная энергия связи H_2^+ имеет значение $-16{,}25$ эВ.

Метод орбиталей. Один из приближенных методов в теории молекул исходит из допущения, что волновая функция молекулы с достаточной точностью может быть представлена

в виде суммы или разности волновых функций атомов.

В химии волновую функцию электрона, зависящую от квантовых чисел n, l, m_l, принято называть *орбиталью*. Каждая орбиталь может содержать два электрона с проекциями спинов $m_s = {}^1/_2$ и $m_s = -{}^1/_2$. Метод представления волновой функции молекулы в виде суммы или разности атомных орбиталей называется *методом линейных комбинаций атомных орбиталей* или просто *методом орбиталей*. В этом методе истинные молекулярные орбитали заменяются подходящими линейными комбинациями атомных орбиталей

Атомные орбитали, с помощью которых строится волновая функция иона H_2^+, являются волновыми функциями основных состояний Ψ_a и Ψ_b, относящихся к атомам водорода в точках a и b. Орбитали Ψ_a и Ψ_b предполагаются нормированными на 1, а построенные из них по методу орбиталей волновые функции молекулы имеют вид

$$\Psi_c = A_c(\Psi_a + \Psi_b), \tag{59.3}$$

$$\Psi_{ac} = A_{ac}(\Psi_a - \Psi_b), \tag{59.4}$$

где Ψ_c и Ψ_{ac} – симметричная и антисимметричная волновые функции, A_c и A_{ac} – нормировочные постоянные. Функции Ψ_c и Ψ_{ac} должны быть нормированы на 1. Тогда

$$\int A_c^2 |\Psi_a + \Psi_b|^2 dV = A_c^2\left(\int |\Psi_a|^2 dV + \int |\Psi_b|^2 dV + 2\int \Psi_a \Psi_b dV\right) = A_c^2(2 + 2\int \Psi_a \Psi_b dV) \tag{59.5}$$

Обозначив

$$q = \int \Psi_a \Psi_b dV, \tag{59.6}$$

из (59.5) находим

$$A_c = 1/[2(1 + q)]. \tag{59.7}$$

Аналогично,

$$A_{ac} = 1/[2(1 - q)]. \tag{59.8}$$

Интеграл q в (59.6) называется *интегралом перекрытия*. Он выражает количественную меру перекрытия волновых функций Ψ_a и Ψ_b. Его вычисление приводит к результату

$$q = [1 + R/a_0 + R^2/(3a_0^2)]\exp(-R/a_0), \tag{59.9}$$

где a_0 – радиус боровской орбиты в атоме водорода. Значение q изменяется от 0 (при $R = \infty$) до 1 (при $R = 0$). В ионе H_2^+ равновесному состоянию соответствует $R = 2a_0$, $q = 0{,}6$.

Энергия электрона в симметричном и антисимметричном состояниях

$$E_c = \int \Psi_c^* \hat{H} \Psi_c dV, \tag{59.10}$$

$$E_{ac} = \int \Psi_{ac}^* \hat{H} \Psi_{ac} dV, \tag{59.11}$$

где

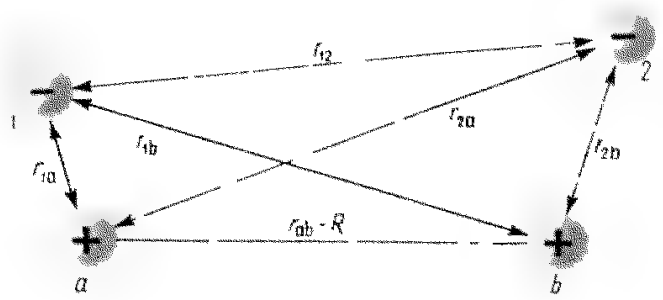
$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right) \tag{59.12}$$

– оператор Гамильтона для электрона. Не приводя результатов этих вычислений, заметим лишь, что они достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

60. Молекула водорода

Излагаются основные положения теории молекулы водорода

Волновые функции. Молекула водорода, состоящая из двух протонов и двух электронов, – одна из простейших молекул (рис. 93). Ее квантово-механическая теория сравнительно проста. Будем обозначать протоны a и b, а электроны – 1 и 2. Если расстояние между протонами не очень велико, то волновые функции составляющих молекулу атомов существенно перекрываются. Это означает, что каждый из электронов принадлежит



93

Схема молекулы водорода

обоим атомам, т. е. между атомами происходит обмен электронами. Благодаря этому возникают обменные силы, обусловливающие ковалентную связь.

Задача теории заключается в вычислении энергии взаимодействия как функции расстояния между протонами. Если поведение энергии взаимодействия аналогично поведению энергии $E^{+}_{\text{пол}}$ (см. рис. 92, *б*), то два протона и два электрона образуют устойчивую молекулу водорода. Энергия взаимодействия в рассматриваемой системе может быть вычислена с помощью теории возмущений.

В качестве невозмущенного состояния естественно взять основное состояние двух невзаимодействующих атомов водорода. В соответствии с формулой (30.39а) эти волновые функции равны

$$\Psi_a(1) = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1), \tag{60.1}$$

$$\Psi_b(2) = \Psi_{100}(\mathbf{r}_2), \tag{60.2}$$

где $\Psi_a(1)$ – волновая функция электрона *1* в поле ядра *a*, а $\Psi_b(2)$ – волновая функция электрона *2* в поле ядра *b*. Расстояние между ядрами равно *R*. Очевидно, что волновая функция двух электронов может быть представлена в виде $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$. Учитывая идентичность электронов, их можно поменять местами, не изменив ничего в системе. Следовательно, комбинация $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$ также является волновой функцией. Далее, из-за идентичности электронов волновая функция должна быть либо симметричной, либо антисимметричной. Таким образом, в качестве невозмущенных функций системы из двух электронов можно взять следующие:

$$\Psi^{(+)} = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1), \tag{60.3}$$

$$\Psi^{(-)} = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1). \tag{60.4}$$

Энергия взаимодействия слагается из четырых частей:

$$\hat{V}' = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}}\right), \tag{60.5}$$

где $e^2/(4\pi\varepsilon_0 R)$ – энергия взаимодействия между протонами; $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12})$ – энергия взаимодействия между электронами; $-e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{1b})$ – энергия взаимодействия электрона *1* с протоном *b*, $-e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{2a})$ – энергия взаимодействия электрона *2* с протоном *a*.

Заметим, что энергия взаимодействия $-e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{1a})$ электрона *1* с протоном *a* и энергия взаимодействия $-e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{2b})$ электрона *2* с протоном *b* учтены при нахождении функций невозмущенного состояния. Поэтому энергия (60.5) является энергией возмущения для состояния, описываемого невозмущенной волновой функцией $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$. Если же невозмущенное состояние описывается волновой функцией $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$, то энергия возмущения получается из (60.5) заменой электронов, т. е. имеет вид

$$\hat{V}'' = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2b}} - \frac{e^2}{r_{1a}}\right). \tag{60.6}$$

Энергия взаимодействия. Рассматривая энергию взаимодействия $E(R)$ как первую поправку к энергии системы по теории возмущений, можно написать

$$E(R)=\frac{\int\hat{V}\Psi^2 dV_1 dV_2}{\int\Psi^2 dV_1 dV_2}, \qquad (60.7)$$

где $\Psi^*\Psi=\Psi^2$, поскольку волновые функции (60.1) и (60.2) действительные. Под оператором $\hat{V}$ в формуле (60.7) следует понимать выражение (60.5) для комбинации $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$ и выражение (60.6) для комбинации $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$. Таким образом, взяв в качестве Ψ выражения (60.3) и (60.4), можно написать

$$\int\hat{V}\Psi^2 dV_1 dV_2=\int\hat{V}'\Psi_a^2(1)\Psi_b^2(2)dV_1 dV_2+$$
$$+\int\hat{V}''\Psi_a^2(2)\Psi_b^2(1)dV_1 dV_2\pm$$
$$\pm 2\int\hat{V}\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_a(2)\Psi_b(1)dV_1 dV_2. \qquad (60.8)$$

В последнем члене имеется смещанное произведение комбинаций $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$ и $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$, и на первый взгляд не ясно, какое из выражений энергии возмущения подставить. Однако нетрудно видеть, что можно подставить как $\hat{V}'$, так и $\hat{V}''$, поскольку результат в обоих случаях будет одним и тем же. Так что эта трудность отпадает.

Введем следующие обозначения:

$$C=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}\right)\times$$
$$\times\Psi_a^2(1)\Psi_b^2(2)dV_1 dV_2, \qquad (60.9)$$
$$A=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}\right)\times$$
$$\times\Psi_a(1)\Psi_b(1)\Psi_a(2)\Psi_b(2)dV_1 dV_2, \qquad (60.10)$$
$$S=\int\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_a(2)\Psi_b(1)dV_1 dV_2. \qquad (60.11)$$

Волновые функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(1)$ относятся к различным атомам, ядра которых расположены в различных точках пространства. Поэтому к ним неприменима теорема об ортонормированности волновых функций. То же относится и к функциям $\Psi_a(2)$ и $\Psi_b(2)$. Считая волновые функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$ нормированными на 1, видим, что если расстояние между ядрами равно 0, т.е. $R=0$, то (60.11) равна

$$S=\int\Psi_a^2(1)dV_1\int\Psi_b^2(2)dV_2=1 \qquad (60.12)$$

Если расстояние между ядрами увеличивается, то степень перекрытия функций $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(1)$ уменьшается, в результате чего интеграл (60.11) уменьшается. Отсюда заключаем, что этот интеграл всегда много меньше единицы, за исключением лишь очень малых значений R, когда он близок к единице. Его величина зависит от степени перекрытия волновых функций электронов.

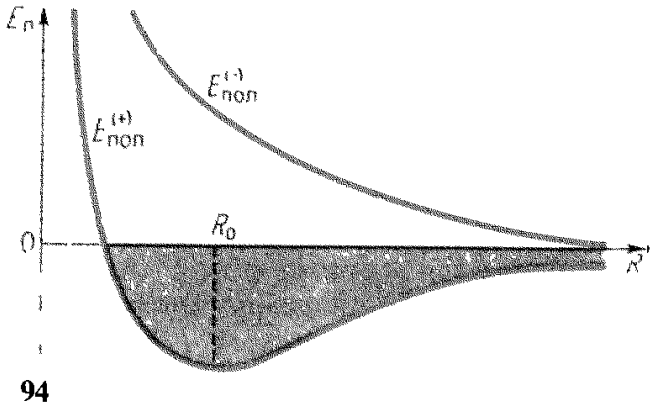
С учетом формул (60.9)–(60.12) формула (60.7) для энергии возмущени может быть представлена в виде

$$E^{+}(R)=(C+A)/(1+S), \qquad (60.13а)$$

$$E^{(-)}(R)=(C-A)/(1-S). \qquad (60.13б)$$

Как и следовало ожидать, энергия взаимодействия для симметричных и антисимметричных координатных функций различна. При рассмотрении атома гелия и принципа Паули было показано, что полная волновая функция электрона с учетом спина должна всегда быть антисимметричной. Следовательно, выражение (60.13а), полученное для симметричной координатной функции, соответствует антисимметричной спиновой функции. Это означает, что $E^{(+)}(R)$ есть энергия

** **Два атома водорода притягиваются и образуют молекулу водорода, если их спины антипараллельны. В этом случае энергия взаимодействия имеет минимум при расстоянии между протонами, равном по порядку величины боровскому радиусу. В случае параллельных спинов между атомами на всех расстояниях действуют силы отталкивания и образование молекулы невозможно. Полный спин молекулы водорода равен нулю.**
Замкнутые оболочки атомов всегда отталкиваются.



94

Изменение потенциальной энергии в зависимости от расстояния между ядрами в атоме водорода

взаимодействия, когда спины двух электронов молекулы водорода антипараллельны Аналогично показывается, что $E^{(-)}(R)$ – энергия взаимодействия, когда спины двух электронов молекулы водорода параллельны (рис. 94).

Нетрудно видеть, что интерпретация величин C и A в формулах (60.9) и (60.10) аналогична интерпретации величин C и A в формулах (52.30) и (52.31) теории атома гелия Величина C представляет энергию кулоновского взаимодействия зарядов молекулы водорода. Величина A возникает в результате обмена электронами между состояними и является обменной энергией взаимодействия. Именно этот член ответствен за возникновение сил притяжения и образование молекул.

Качественно поведение энергии взаимодействия (60.13а) и (60 13б) в зависимости от расстояния между протонами может быть получено с помощью следующих рассуждений.

На очень больших расстояниях волновые функции практически не перекрываются, величины R и r_{12} очень велики. Следовательно, C и A очень малы Поэтому при больших R

$$E^{(+)}(R \to \infty) \approx E^{(-)}(R \to \infty) \approx 0. \qquad (60\ 14)$$

При средних расстояниях между ядрами, т. е. расстояниях порядка боровского радиуса электрона, перекрытие волновых функций значительно. Следовательно, обменная плотность электронного облака велика. Кроме того, эта большая обменная плотность в некоторых точках находится весьма близко к ядрам и благодаря притяжению к ним дает большой отрицательный вклад в интеграл A Среднее же расстояние различных частей обменной плотности друг от друга велико, и, следовательно, положительный вклад в энергию от них мал. Велико также и среднее расстояние между ядрами. Таким образом, для средних расстояний величина A отрицательна. На рис. 93 видно, что при данном R среднее расстояние электронного облака *1* от ядра *b* и электронного облака *2* от ядра *a* больше, чем среднее расстояние обменной плотности от ядер. Кроме того, расстояние между электронными облаками также сравнительно велико. Это означает, что C численно значительно меньше A Поэтому знак E в (60.13а) и (60.13б) определяется знаком A. Следовательно, при средних расстояниях между ядрами $E^{(+)}$ отрицательно, а $E^{(-)}$ положительно, т е. $E^{(+)}$ дает притяжение между атомами, а $E^{(-)}$ – отталкивание.

Для очень малых расстояний волновые функции перекрывают друг друга очень сильно. В этом случае главная роль в энергии взаимодействия принадлежит кулоновскому отталкиванию между ядрами, так что энергия взаимодействия имеет в обоих случаях порядок $e^2/(4\pi\varepsilon_0 R)$ Таким образом, при очень малых расстояниях наблюдается отталкивание меж-

ду ядрами как в случае $E^{(+)}$, так и в случае $E^{(-)}$.

Резюмируя, можно сказать, что энергия взаимодействия ведет себя так, как это изображено на рис. 94 для $E^{(-)}_{\text{пол}}$ и $E^{(+)}_{\text{пол}}$, если в качестве нулевой энергии принять энергию $E_{\text{пол}}$ на бесконечности. Следовательно, два атома водорода притягиваются и образуют молекулу водорода, если их спины антипараллельны. В этом случае энергия взаимодействия имеет минимум при расстоянии между протонами, равном по порядку величины боровскому радиусу. В случае параллельных спинов между атомами действуют на всех расстояниях силы отталкивания и образование молекулы невозможно.

Равновесное расстояние. Расстояние, при котором $E^{(+)}_{\text{пол}}$ достигает минимума, есть равновесное расстояние между атомами в молекуле водорода, а соответствующая энергия является энергией диссоциации молекулы водорода. Из экспериментальных данных следует, что равновесное расстояние между атомами в молекуле водорода равно $1{,}4\,a_0$, а энергия диссоциации равна 4,5 эВ. Теоретические расчеты дают удовлетворительное согласие с этими величинами. Наличие сил отталкивания между атомами с параллельными спинами также было обнаружено экспериментально. В частности, при столкновении атомы могут образовывать молекулу лишь тогда, когда спины электронов антипараллельны. Следовательно, при столкновении двух атомов вероятность того, что между ними будут действовать силы притяжения, равна $^1/_4$, в то время как вероятность возникновения сил отталкивания равна $^3/_4$. Это обусловлено тем, что имеются три спиновые волновые функции для триплетного состояния и только одна функция для синглетного.

Полный спин молекулы. Поскольку образование молекулы водорода возможно только при антипараллельных спинах электронов, полный спин молекулы водорода должен быть равным нулю. Отсюда следует, что и магнитный момент молекулы водорода должен быть равен нулю. Поэтому водород должен быть диамагнетиком Это заключение подтверждается экспериментом.

Предположим, что к молекуле водорода приближается еще один атом водорода Они могут начать обмениваться электронами. Спрашивается: какие в результате этого возникнут силы и нет ли возможности образовать молекулу из трех атомов водорода? В молекуле водорода имеется два электрона с антипараллельными спинами Молекула водорода и атом водорода не могут между собой обмениваться электронами с антипараллельными спинами, потому что в результате такого обмена в молекуле водорода образовались бы два электрона с параллельными спинами, что невозможно Поэтому между молекулой водорода и атомом водорода допустим обмен лишь электронами с параллельными спинами. Но такой обмен, как это видно на примере молекулы водорода, приводит к возникновению сил отталкивания. Следовательно, между молекулой водорода и атомом водорода возникают силы отталкивания и образование молекулы их трех атомов водорода не может произойти. Этим обстоятельством объясняется свойство насыщения ковалентных связей.

Замкнутые оболочки атомов всегда отталкиваются. Это имеет большое значение для понимания ионной связи. Ионы стремятся притянуться

друг к другу под действием кулоновских сил, однако при достаточно малом расстоянии начинают действовать обменные силы отталкивания между замкнутыми оболочками ионов. Таким образом, размер молекулы определяется тем расстоянием, на котором обменные силы отталкивания между замкнутыми оболочками ионов уравновешивают силы кулоновского притяжения между ионами.

Параводород и ортоводород. Многочисленные эксперименты показывают, что спин протона равен $^1/_2$. Следовательно, протоны подчиняются принципу Паули. В полной аналогии с тем, что было сказано о двух электронах в атоме гелия, можно заключить, что полная волновая функция, описывающая состояние протонов в молекуле водорода, должна быть антисимметричной. Поэтому спиновая часть этой волновой функции может быть либо симметричной, либо антисимметричной. Это означает, что спины протонов могут быть направлены либо параллельно, либо антипараллельно. Молекулы водорода, у которых спины протонов антипараллельны (полный спин двух протонов $S = 0$), называются молекулами *параводорода*. При параллельных спинах ($S = 1$) молекулы называются молекулами *ортоводорода*. В обычном водороде молекулы параводорода содержатся в отношении $(2 \cdot 0 + 1) : (2 \cdot 1 + 1) = 1 : 3$, потому что ортоводород имеет в три раза больше спиновых состояний, чем параводород. Молекулы параводорода и ортоводорода ведут себя как два самостоятельных вида молекул, потому что в обычных столкновениях между молекулами взаимная ориентировка спинов в молекулах практически никогда не изменяется и нет взаимопревращения молекул параводорода и ортоводорода.

61. Валентность. Метод валентных связей

Описываются основные физические факторы, обусловливающие валентность элементов

Инертные газы. На примере молекулы водорода видно, что объединение атомов в молекулу возможно лишь в том случае, если один из электронов одного атома может вступить в обмен с электроном другого атома, имеющим антипараллельный спин. Таким образом, вопрос сводится к тому, есть ли в атомах электроны со свободными спинами. Если все электроны в атоме объединены в пары с антипараллельными спинами, то ни один из электронов не может вступить в обмен с электроном другого атома с антипараллельным спином и, следовательно, невозможно образование молекулы. Примером являются благородные газы, в атомах которых все электроны упорядочены в пары с антипараллельными спинами, так что полный спин атома равен нулю. Поэтому атомы благородных газов не имеют ни одного электрона со свободным спином, который мог бы вступить в обмен с электроном другого атома благородного газа с антипараллельным спином. Этим и объясняется, почему благородные газы являются инертными.

Валентность. Валентность атома относительно водорода определяется числом электронов со свободными спинами, которые могут вступать в обмен с соответствующим числом электронов другого атома. Электроны внешней оболочки атома могут образовывать различные конфигурации. Валентность для различных конфигураций может быть различной. Валентность атома в возбужденном состоянии может отличаться от его валентности в основном состоянии. Обычно под валентностью понимает-

Таблица 7

Характеристики	Элементы									
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Полный спин	1/2	0	1/2	0	1/2	1	3/2	1	1/2	0
Валентность	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0
Соединение	H_2		LiH	[BeH]	BH	$[CH_4]$	NH_3	OH_2	FH	–

ся валентность в основном состоянии.

В табл. 7 приведены валентности элементов первых двух периодов таблицы Менделеева.

Имеется хорошее согласие между теорией и экспериментом, за исключением двух случаев, указанных в таблице квадратными скобками. Теория для Be и C дает соответственно валентности 0 и 2, в действительности же для них наблюдаются валентности 1 и 4. Как показывает более детальный анализ вопроса, это различие обусловливается тем, что их валентности определяются не основными состояниями атома, а возбужденными. Таким образом, может случиться, например у углерода, что главную роль играет валентность атома не в основном состоянии, а в возбужденном. Поэтому в связи с валентностью следует также рассматривать и возбужденные состояния атомов. Это особенно важно в том случае, когда возбужденное состояние имеет большую валентность, чем основное состояние.

Метод валентных связей. В вопросах строения сложных молекул очень наглядным является метод валентных связей, основывающийся на следующих допущениях. Молекула в целом представляется как система отдельных атомов, достаточно четко отделенных друг от друга. Отдельные атомы связаны друг с другом хорошо локализованными ковалентными связями. Каждая ковалентная связь обеспечена двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем один электрон со своим направлением спина принадлежит одному из связываемых атомов, а другой – другому. Электроны подавляющую часть своего времени проводят между атомами, ковалентную связь между которыми они обеспечивают. Поэтому каждую из валентных связей можно рассматривать отдельно от других, а орбитали каждого из атомов, обеспечивающие ковалентную связь, считаются в первом приближении идентичными орбиталями изолированного атома. Лишь при количественных расчетах приходится принимать во внимание модификации орбиталей, обусловленные различного рода взаимодействиями.

62. Структура молекул

Обсуждается возникновение направленных валентностей атомов, метод молекулярных орбиталей, гибридизация и кратные связи между атомами

Метод молекулярных орбиталей. В противоположность методу валентных связей
метод молекулярных орбиталей с самого начала рассматривает молекулу как систему, внешние электроны которой принадлежат всей молекуле. Орбитали являются орбиталями молекулы, а не орбиталями отдельных атомов.

Существование молекулы обеспе-

чивается концентрацией электронной плотности между атомами. Образование ковалентной связи двумя электронами с противоположно направленными спинами с точки зрения метода молекулярных орбиталей сводится к тому, что при перекрытии атомных орбиталей в случае противоположно направленных спинов плотность электронного облака увеличивается, а при одинаково направленных спинах по принципу Паули этого не происходит.

Метод валентных связей в комбинации с методом молекулярных и атомных орбиталей позволяет дать наиболее наглядную интерпретацию структуры молекул.

Представление структуры методом валентных связей. Каждая пара электронов, обеспечивающая ковалентную связь, изображается линией, проведенной между соответствующими атомами. Например, анализ внешних оболочек показывает, что в атомах молекул H_2, O_2 и N_2 в образовании ковалентных связей участвуют соответственно одна, две и три пары электронов. Структура этих молекул: H—H, O=O, N≡N.

В соответствии с правилом Хунда в электронной подоболочке с заданным моментом импульса одинаковые направления спина имеют максимально возможное число электронов. Поэтому в незамкнутой оболочке обязательно имеются неспаренные электроны, которые могут участвовать в образовании ковалентных связей. Они называются *валентными электронами*. Отсюда заключаем, что все элементы с незамкнутыми внешними оболочками могут образовывать химические соединения Рассмотрим, например, как получаются структуры H—H, O=O, N≡N. Структура атома водорода $1s$ и, следовательно, в атоме имеется неспаренный электрон $1s$, а потому структура молекулы водорода H—H У атома кислорода структура $1s^2 2s^2 2p^4$. На внешней незамкнутой оболочке имеется четыре электрона в $2p$-состоянии. Оболочка $2p$ имеет три различных координатных состояния, которые соответствуют $m_l = -1, 0, +1$. Три электрона заполняют эти состояния с одинаковым направлением спина, а четвертый вынужден заполнить одно из этих состояний с противоположно направленным спином, в результате чего два электрона в этой оболочке имеют одинаковое направление спина и способны к спариванию с электроном другого атома. Валентность атома кислорода равна 2, а структура молекулы кислорода O=O. Электронная конфигурация атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Поэтому в координатных состояниях $m_l = -1, 0, +1$ на внешней оболочке находится три электрона с параллельными спинами, способных к спариванию. Валентность атома азота равна 3, а структурная формула молекулы азота N≡N.

Направленные валентности атомов. На основании анализа экспериментальных данных А. М. Бутлеров (1828–

** **В соответствии с правилом Хунда в электронной подоболочке с заданным моментом импульса одинаковое направление спина имеет максимально возможное число электронов Поэтому в незамкнутой оболочке обязательно имеются неспаренные электроны, которые могут участвовать в образовании ковалентных связей Они называются валентными электронами Следовательно, все элементы с незамкнутыми внешними оболочками могут образовывать химические соединения**

Направленный характер валентности обусловлен неизотропным распределением плотности электронного облака валентных электронов

1886) ввел (1861) понятие о структуре молекул как об определенном пространственном расположении атомов в молекуле. Например, в молекуле углекислого газа CO_2 атомы располагаются на прямой линии, а в молекуле воды H_2O – в углах треугольника. Для объяснения структуры молекул необходимо допустить, что химические валентности атомов обладают определенной направленностью.

Направленный характер валентности обусловлен неизотропным распределением плотности электронного облака валентных электронов атома. Валентная связь образуется в том направлении атома, в котором плотность электронного облака максимальна

Конечно, о направлении валентной связи можно говорить лишь тогда, когда имеется минимум два валентных электрона и смысл утверждения состоит в определении углов между направлениями валентности. Рассмотрим примеры

У атома азота в оболочке $2p$ имеется три неспаренных электрона, находящихся в трех разных координатных состояниях $m_l = -1,\ 0,\ +1$ Угловое распределение этих электронов определяется квадратами модуля волновых функций, нормированных к единице на сфере единичного радиуса. С помощью угловых собственных функций ротатора (см § 28) можно убедиться, что максимальные плотности вероятности углового распределения этих электронов образуют между собой углы 90°. Ясно, что и валентные связи, которые обеспечиваются соответствующими электронами, направлены под прямым углом друг к другу. Это заключение подтверждается экспериментом. Например, молекула NH_3 имеет пирамидальное строение, а углы между ковалентными связями N—H составляют 107,3°. Отличие угла от 90° объясняется взаимным отталкиванием атомов водорода.

У атома кислорода в оболочке $2p$ имеется два валентных электрона, которые находятся в состояниях, аналогичных состояниям $2p$ электронов в атоме азота. Следовательно, между направлениями валентности у атома кислорода угол равен также 90°. Это заключение подтверждается экспериментом. Например, в молекуле воды угол между связями O—H и O—H составляет 104,45°.

Гибридизация. Пространственная структура атомных орбиталей в комбинации с представлением о валентных связях позволяет во многих случаях получить довольно удовлетворительное представление о структуре молекулы и молекулярных орбиталях Однако при образовании химического соединения происходит перестройка электронной оболочки атома и поэтому валентные состояния атома в химическом соединении отличаются от состояния изолированного атома, причем иногда значительно. Например, изолированный атом углерода, имеющий конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, двухвалентен В химических соединениях он выступает как четырехвалентный атом и образует такие соединения, как CH_4, CCl_4 и т. д Это объясняется тем, что энергии $2s$- и $2p$-состояний в атоме углерода мало отличаются и при образовании химического соединения образуется суперпозиция этих состояний, содержащая четыре валентных электрона. Это явление называется *гибридизацией орбиталей.*

Кратные связи между атомами. Между атомами имеются кратные связи, но не все они эквивалентны между собой. Например, в молекуле

азота действует тройная связь, которая записывается в виде N≡N. Однако валентные связи у атома азота направлены под углом 90° друг к другу и тройная связь осуществляется следующим образом. Линию, проходящую через атом N, будем считать осью Z декартовой системы координат. Вдоль этой оси направлена одна валентная связь. Электроны, обеспечивающие эту связь, называются σ-*электронами*. Связь, как обычно, возникает в результате перекрытия электронных плотностей этих σ-электронов. Эта связь называется σ-*связью*. Другие две связи возникают за счет перекрытия электронных плотностей, имеющих максимумы вдоль осей X и Y. Соответствующие электроны называются π-*электронами*, а связи называются π-*связями*. Таким образом, тройная связь в молекуле азота состоит из одной σ-связи и двух π-связей.

63. Колебательные и вращательные спектры молекул

Описываются колебательные и вращательные спектры молекул

Энергетические состояния молекулы. Имеется три физических фактора, которыми определяются энергетические состояния молекулы.

1. Вращение всей молекулы в целом.
2. Колебательные движения атомов молекулы друг относительно друга.
3. Изменения в электронной структуре молекулы.

Расстояния между вращательными уровнями энергии очень малы. Они имеют порядок 10^{-3} эВ, и переходы между этими состояниями генерируют излучение с длиной волны от 0,1 мм до 1 см. Расстояние между колебательными уровнями энергии примерно на два порядка больше и имеет порядок 0,1 эВ. Переходы между этими уровнями соответствуют длинам волн от 1 мкм до 0,1 мм. Расстояние между уровнями энергии валентных электронов составляет несколько электрон-вольт, что соответствует длинам волн видимой и ультрафиолетовой частей спектра.

Вращение двухатомных молекул. Обозначим m_1, m_2, R соответственно массы первого и второго атомов и расстояние между ними. Момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр масс перпендикулярно прямой линии, проходящей через атомы, равен

$$J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \tag{63.1}$$

где r_1 и r_2 – расстояния от центра масс до соответствующего атома. Учитывая, что, по определению центра масс, $m_1 r_1 = m_2 r_2$, $r_1 + r_2 = R$, представим (63.1) в виде

$$J = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)(r_1 + r_2)^2 = \mu R^2, \tag{63.2}$$

где

$$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2) \tag{63.3}$$

– приведенная масса молекулы.

Момент импульса

$$L = J\omega \tag{63.4}$$

в соответствии с (28.20а) может принимать следующие значения:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \quad (l = 0, 1, 2, \ldots). \tag{63.5}$$

Поскольку энергия вращения молекулы равна $^1/_2 J\omega^2$, получаем с учетом (63.5) энергетический спектр в виде

$$E_l = J\omega^2/2 = L^2/(2J) = l(l+1)\hbar^2/(2J) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots). \tag{63.6}$$

Для оценки порядка величин энергий вращения рассмотрим в качестве

примера молекулу CO, у которой расстояние R между атомами равно 0,113 нм. Массы атомов углерода и кислорода равны соответственно $1{,}99 \times \times 10^{-26}$ и $2{,}66 \cdot 10^{-26}$ кг. По формулам (63.3) и (63.2) находим $\mu = 1{,}14 \times \times 10^{-26}$ кг и $J = 1{,}46 \cdot 10^{-46}$ кг·м^2. Наименьшая энергия вращения ($l = 1$) равна $E_1 = \hbar^2/J = 5{,}07 \cdot 10^{-4}$ эВ. Учитывая, что при комнатной температуре $kT = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$ эВ, энергию E_1 можно характеризовать как очень малую. Угловая скорость вращения $\omega_1 = (2E_1/J)^{1/2} = 3{,}23\ 10^{11}$ с$^{-1}$. Из малости E_1 по сравнению с kT с учетом теоремы о равнораспределении энергии следует, что при комнатной температуре большинство молекул находится на высоковозбужденных вращательных уровнях, в частности молекулы CO на уровне $l = 7$. Наиболее вероятным вращательным состоянием для молекулы N_2O при комнатной температуре является состояние с $J = 15$.

В расчетах энергетического спектра (63.6) молекула предполагалась жесткой. В действительности молекула эластична и центробежные силы во вращающейся молекуле несколько увеличивают расстояние между атомами. Обозначив D жесткость, запишем условие равенства силы упругости и центробежной силы во вращающейся молекуле в виде

$$D(R - R_0) = \mu\omega^2 R, \qquad (63\,7)$$

где R – расстояние между атомами вращающейся молекулы, R_0 – расстояние между атомами в отсутствие вращения. В (63.7) предполагается, что упругая сила, возникающая при растяжении молекулы вдоль ее оси симметрии, описывается законом Гука. Полная энергия с учетом потенциальной энергии, учитывающей растяжение молекулы, равна

$$E = J\omega^2/2 + D(R - R_0)^2/2 = J\omega^2/2 + \\ + \mu^2\omega^4 R^2/(2D), \qquad (63\,8)$$

где принято во внимание равенство (63.7). С помощью (63.2) и (63.4) формулу (63.8) можно представить в виде

$$E = L^2/(2J) + L^4/(2J^2 R^2 D) \qquad (63\,9)$$

С учетом квантования момента импульса в соответствии с (63.5) из (63.9) получаем квантованный спектр энергии вращения эластичной двухатомной молекулы:

$$E_l = l(l+1)\hbar^2/(2J) + l^2(l+1)^2\hbar^4/(2J^2 R^2 D). \qquad (63.10)$$

Правая часть (63.10) зависит не только от l, но также и от R и $J = \mu R^2$, которые сами зависят от l. Таким образом, правая часть (63.10) при $l = \text{const}$ является функцией от R и $1/D = \alpha$, т. е. $E_l = E_l(R, \alpha)$. Энергия жесткой молекулы равна $E_l(R_0, 0)$. Разложим (63.10) в точке $(R_0, 0)$ в ряд, ограничивающийся линейным по отклонениям членам:

$$E_l(R,\alpha) = E_l(R_0,0) + (R - R_0)\left.\frac{\partial E_l(R,0)}{\partial R}\right|_{R=R_0} + \\ + \alpha\left.\frac{\partial E_l(R_0,\alpha)}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0}. \qquad (63\,11)$$

Принимая во внимание (63.7) и соотношение

$$J\omega = \mu R^2\omega = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar, \qquad (63\,12)$$

вместо (63.11) получаем

$$E_l\left(R, \frac{1}{D}\right) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} - \frac{l^2(l+1)^2\hbar^4}{2\mu^2 R_0^6 D}. \qquad (63.13)$$

Это означает, что
уровни энергии эластичной молекулы понижаются относительно соответствующих уровней жесткой молекулы Разность энергий растет с увеличением l и уменьшением жесткости D.

Кроме рассмотренного вращения вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии молекулы, проходящей через ее атомы, в принципе возможно также и вращение вокруг оси симметрии. Однако эта возможность не играет никакой роли, потому что масса атома практически вся сосредоточена в его ядре, радиус которого примерно в 10^4–10^5 раз меньше размеров атома, а момент инерции при вращении в 10^8–10^{10} раз меньше момента инерции при вращении атома вокруг оси, проходящей вне атома. Главный вклад в момент инерции дают электроны, находящиеся от оси вращения на расстояниях порядка размеров атома, но их масса составляет 10^{-3}–10^{-4} массы атома. Энергия вращательных уровней пропорциональна $1/J$ и в соответствии с формулой (63.3) должна быть в 10^3–10^4 раз больше энергии вращения молекулы вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии. Это составляет несколько электрон-вольт. По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы можно заключить, что такое вращение соответствует температуре в десятки тысяч кельвин (например, $kT = 4$ эВ соответствует температуре 46400 К). Задолго до такой температуры молекулы диссоциируют. Поэтому вращение двухатомной молекулы вокруг оси, проходящей через атомы, не играет никакой роли.

Вращение многоатомных молекул. Вращение линейных многоатомных молекул, у которых все атомы расположены на одной линии, происходит аналогично вращению двухатомных молекул и описывается такими же формулами.

При анализе вращения нелинейных многоатомных молекул необходимо принимать во внимание их инерциальные свойства как объемного тела, которые характеризуются не одним моментом инерции, как в случае двухатомных молекул, а тензором инерции.

Тензор инерции принимает наиболее простой вид, когда оси координат совпадают с главными осями тензора инерции. Главные оси тензора инерции перпендикулярны друг другу В главных осях тензор инерции диагонален. Диагональные элементы называются *главными моментами инерции* молекулы относительно соответствующих осей. Они имеют смысл момента инерции при вращении вокруг соответствующей оси. Нумеруя оси декартовой системы координат, совпадающие с главными осями тензора инерции, индексами $i = 1, 2, 3$, обозначим J_i момент инерции относительно оси i. Главные моменты инерции и направление главных осей инерции различны для разных точек молекул (как в твердом теле). Если главные оси проходят через центр масс молекулы, они называются *центральными главными осями.* В этом случае начало декартовой системы координат, оси которой совпадают с главными осями тензора инерции, совпадает с центром масс молекулы При анализе вращательного движения молекул, так же как и при анализе вращательного движения твердых тел, целесообразно рассматривать вращение в главных центральных осях, что и подразумевается в последующем.

Обозначим главные моменты инерции относительно центральных главных осей J_1, J_2, J_3, а моменты импульса L_1, L_2, L_3. Энергия вращения

** Расстояния между вращательными уровнями энергии молекулы очень малы и имеют порядок 10^{-3} эВ, а между колебательными уровнями примерно на два порядка больше

молекулы

$$E = L_1^2/(2J_1) + L_2^2/(2J_2) + L_3^2/(2J_3). \quad (63.14)$$

Вектор полного момента импульса

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \mathbf{L}_3. \quad (63\,15)$$

Модуль момента квантуется обычной формулой

$$L = \sqrt{L_1^2 + L_2^2 + L_3^2} = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (63.16)$$

Моменты инерции J_1, J_2, J_3 в общем случае различны. Однако если распределение масс аксиально-симметрично относительно, например, оси $i = 1$, то $J_2 = J_3$, а ось симметрии $i = 1$ выделяет некоторое пространственное направление. Формула (63.14) принимает вид

$$E = L_1^2/(2J_1) + (L_2^2 + L_3^2)/(2J_2). \quad (63.17)$$

По общим правилам квантования момента импульса (см. § 28) заключаем, что проекции момента импульса на направлении оси $i = 1$

$$L_1 = m\hbar \ (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l). \quad (63.18)$$

Два знака m отвечают двум возможным направлениям проекции момента импульса на ось $i = 1$. Принимая во внимание (63.18) и (63.16), находим

$$L_2^2 + L_3^2 = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 \quad (63\,19)$$

и можем представить (63.17) в виде

$$E_{l,m} = l(l+1)\hbar^2/(2J_2) + m^2[\hbar^2/(2J_1) - \hbar^2/(2J_2)]. \quad (63.20)$$

Знак разности $\hbar^2/(2J_1) - \hbar^2/(2J_2)$ зависит от формы молекулы. Для молекул, вытянутых вдоль оси $i = 1$, $J_1 < J_2$ и знак разности положителен; для молекул, сплюснутых вдоль оси $i = 1$, знак разности отрицателен. Энергия $E_{l,m}$ вытянутых молекул с возрастанием $|m|$ увеличивается, а у сплющенных – уменьшается.

Деформации многоатомных молекул под действием центробежных сил, как и двухатомных молекул, влияют на энергетические уровни. Не вдаваясь в детали, отметим лишь, что поправка к энергии наряду с членом, пропорциональным $l^2(l+1)^2$, содержит также члены, пропорциональные $l(l+1)m^2$ и m^4.

У молекул без выделенной оси аксиальной симметрии нельзя проквантовать формулой вида (63.18) ни одну из проекций L_1, L_2, L_3 момента импульса. Решение уравнения Шредингера для вращательного движения такой молекулы дает $2l + 1$ собственных значений и принадлежащих им собственных функций, с помощью которых анализируется вращение молекулы. Общих формул для анализа таких молекул не существует.

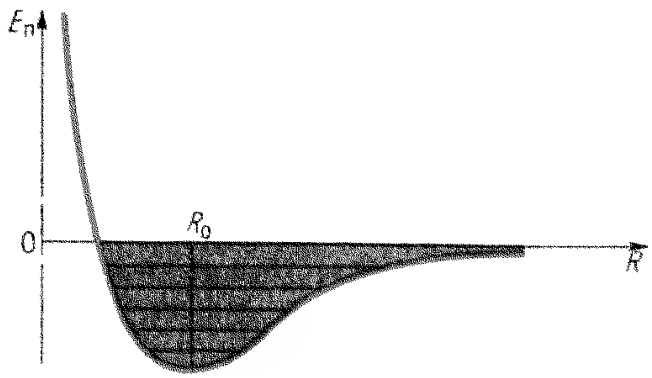
Вращательные спектры. Излучать и поглощать электромагнитное излучение при переходах между вращательными уровнями энергии могут лишь молекулы, обладающие электрическим дипольным моментом. Поэтому

неполярные двухатомные молекулы (например, H_2), симметричные линейные молекулы (например, CO_2) и многоатомные молекулы с центральной симметрией (например, CH_4) не дают вращательных спектров. У этих молекул переходы между вращательными энергетическими уровнями происходят лишь в результате столкновений между молекулами

Молекулы с дипольным электрическим моментом дают вращательные спектры, правила отбора для которых

$$\Delta l = \pm 1, \ \Delta m = 0. \quad (63\,21)$$

Правило отбора $\Delta l = \pm 1$ имеет то же основание, что и в формуле (28.26), а правило отбора $\Delta m = 0$ объясняется следующим обстоятельством. У аксиально-симметричных молекул, по определению, нет дипольного элек-



95

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между атомами в двухатомной молекуле

трического момента, взаимодействие которого с электромагнитным излучением влияет на вращение молекулы вокруг оси симметрии, что и выражается правилом отбора $\Delta m = 0$.

При переходах между соседними вращательными уровнями испускается (или поглощается) квант излучения, круговая частота которого [см. (63.20)]

$$\omega_{l+1 \to l} = (E_{l+1,m} - E_{l,m})/\hbar = \hbar(l+1)/J_2. \tag{63.22}$$

Разность частот между соседними линиями излучения

$$\Delta\omega = \omega_{l+1,l} - \omega_{l,l-1} = \\ = \hbar(l+1)/J_2 - \hbar l/J_2 = \hbar/J_2, \tag{63.23}$$

и, следовательно, спектр состоит из линий, отстоящих друг от друга по частотам на равном расстоянии. Спектр эластичной молекулы отличается от спектра (63.23) жесткой молекулы тем, что расстояние между линиями излучения в нем не постоянно и с увеличением l уменьшается. Поскольку при комнатных температурах молекулы находятся в сильно возбужденных вращательных состояниях (большие значения l), уменьшение расстояния между линиями излучения необходимо принимать во внимание.

Колебания двухатомных молекул. Для существования устойчивого состояния молекулы необходимо, чтобы потенциальная энергия $E_п(R)$ как функция расстояния **R** между атомами имела минимум (рис. 95).

Расстояние R_0, соответствующее минимуму потенциальной энергии, есть расстояние между атомами в устойчивом равновесии. При изменении расстояния возникают силы, стремящиеся восстановить его. Эти силы в комбинации с силами инерции приводят к возникновению колебаний атомов молекулы около положения равновесия.

Предполагая отклонения от положения равновесия малыми, можно потенциальную энергию разложить в ряд в точке R_0, т. е. воспользоваться формулой Тейлора

$$E_п(R) = E_п(R_0) + \frac{(R-R_0)^2}{2!} E_п''(R_0) + \ldots, \tag{63.24}$$

где учтено, что первая производная от $E_п$ в точке минимума равна нулю. Поскольку рассматривается система двух тел, можно начало координат совместить с одним из атомов и пользоваться в расчетах приведенной массой

$$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2), \tag{63.25}$$

где m_1 и m_2 – массы атомов. Обозначив

$$R - R_0 = x, \tag{63.26}$$

можно уравнение Шредингера для колебаний атомов по координате x представить в виде

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\tilde{E} - \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\right)\Psi = 0, \tag{63.27}$$

где

$$\tilde{E} = E + E_п(R_0), \quad \mu\omega_0^2 = E_п''(R_0). \tag{63.28}$$

Уравнение (63.27) является уравнением гармонического осциллятора. Уровни энергии даются формулой

$$\tilde{E}_n = \hbar\omega_0(n + {}^1/_2) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{63.29}$$

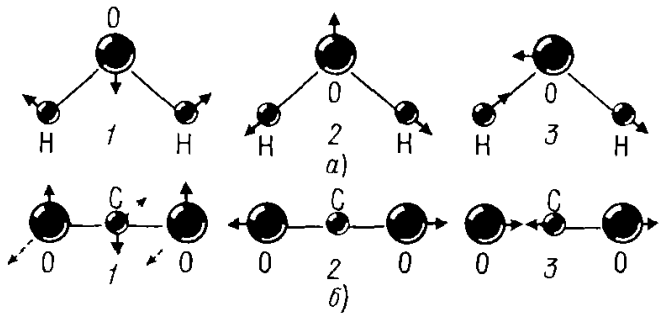
Схема колебательных уровней двухатомной молекулы представлена на рис. 95. Следует отметить, что формула (63.29) справедлива для расчета энергии уровней лишь вблизи дна потенциальной ямы, когда в разложении (63.24) можно ограничиться двумя членами. При увеличении расстояния $R - R_0$ необходимо принять во внимание высшие члены разложения. Это приводит к сгущению уровней при удалении от дна потенциальной ямы. Вне потенциальной ямы связанных состояний двух атомов не существует, а спектр энергий становится непрерывным, т. е. расстояние между уровнями становится равным нулю.

Следует еще раз отметить наличие *нулевой энергии колебаний*, получаемой по формуле (63.29) при $n = 0$. Это означает, что нельзя представить атомы в молекуле покоящимися друг относительно друга. Такое положение обусловлено *принципом неопределенности*:
нельзя одновременно зафиксировать положение и энергию атома.
Энергия атомов принимает некоторое минимальное значение, а положение атома разбросано в некоторой области, что соответствует его нулевым колебаниям.

Расстояния между колебательными уровнями молекулы вблизи дна потенциальной ямы [см. (63.29)] обычно много больше расстояний между нижними вращательными уровнями. Например, у молекулы CO значение $\omega_0 = 1{,}28 \cdot 10^{14}\ \text{с}^{-1}$ и, следовательно, разность энергий соседних колебательных уровней равна $\Delta E = \hbar\omega_0 = 8{,}44 \times \times 10^{-2}$ эВ, что значительно больше разности энергий вращательных уровней этой молекулы, оцененной выше ($\approx 10^{-4}$ эВ) При комнатной температуре $kT \approx 2{,}6 \cdot 10^{-2}$ эВ меньше $\Delta E = 8{,}44 \cdot 10^{-2}$ эВ и поэтому большинство молекул CO находится в основном состоянии с $n = 0$

Колебания многоатомных молекул. Материальная точка имеет три степени свободы. Как было отмечено выше, распределение массы в объеме атома таково, что внутренние степени свободы не играют роли при рассмотрении механического движения атома как целого. Это означает, что он может быть представлен как материальная точка. Отсюда замечаем, что состоящая из N атомов молекула обладает $3N$ степенями свободы, из которых три степени свободы принадлежат трансляционному движению ее центра масс, а три степени свободы – вращательным движениям молекулы как целого вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Эти шесть степеней свободы описывают движение молекулы как целого. Оставшиеся $3N-6$ степеней свободы описывают относительные движения атомов внутри молекулы и являются внутренними степенями свободы движения молекулы. Поскольку у линейных молекул вращение вокруг оси симметрии не возбуждается, они имеют только две вращательные степени свободы и, следовательно, $3N-5$ внутренних.

Каждая внутренняя степень свободы связана с определенной модой колебаний. Часть мод описывает растяжение и сжатие связей между атомами вдоль соединяющих атомы линий, остальные моды описывают другие деформации молекулы. Двухатомная молекула ($N = 2$) имеет одну внутреннюю степень свободы ($2 \cdot 3 - 5 = 1$) и



96

Нормальные колебания
а – молекулы воды H_2O, *б* – молекулы углекислого газа CO_2

обладает, следовательно, одной модой колебаний. Молекула воды H_2O является нелинейной молекулой и поэтому обладает $3N - 6 = 3$ модами колебаний (рис. 96, *а*) Мода *1* является симметричным изгибным колебанием, *2* – симметричным растяжением и сжатием, *3* – асимметричной колебательной деформацией Молекула углекислого газа CO_2 является линейной и обладает $3N - 5 = 4$ модами колебаний (рис. 96, *б*). Две моды *1* являются изгибными колебаниями в двух взаимно перпендикулярных направлениях, имеющими одинаковые энергии. Мода *2* представляет симметричное колебание из растяжения и сжатия, *3* – асимметричное колебание.

Различные моды колебаний осуществляются независимо и одновременно и в своей совокупности представляют любое сложное внутреннее движение молекулы. Если возникающие при взаимном смещении атомов в молекуле силы и моменты сил подчиняются закону Гука, то колебания являются гармоническими

Может случиться, что в сложной многоатомной молекуле имеются группы атомов, которые движутся как целое, а возможное в принципе относительное движение атомов в группе несущественно. Тогда колебание целой группы атомов составляет нормальное колебание молекулы, которое характеризуется своей частотой. Например, OH-группа имеет характерную частоту колебаний, равную $1{,}1 \cdot 10^{14}$ Гц, NH_2-группа – $1{,}0 \times \times 10^{14}$ Гц. Характерные частоты колебаний зависят от характера связей между атомами группы и с другими атомами молекулы. Например, группа $\equiv C - C \equiv$ имеет характерную частоту колебаний $\approx 3{,}3 \cdot 10^{13}$ Гц, группа $=C=C=-$ $\approx 5 \cdot 10^{13}$ Гц, а группа $-C \equiv C-$ – $\approx 6{,}7 \cdot 10^{13}$ Гц.

Частота колебаний этих групп не зависит от того, в какую молекулу группа входит и в каком месте молекулы находится. Это обстоятельство позволяет по колебательному спектру молекул судить о структуре молекулы.

Вращательно-колебательные спектры. В гармоническом приближении правило отбора для переходов между колебательными состояниями дается правилом отбора для гармонического осциллятора $\Delta n = \pm 1$ [см. (27.28)]. Для ангармонического осциллятора правила отбора имеют вид $\Delta n = \pm 1, \pm 2 \ldots$, однако вероятность переходов с увеличением $|\Delta n|$ сильно уменьшается, в результате чего переходы с $\Delta n = \pm 1$ возникают наиболее часто и являются обычно доминирующими.

В чистом виде колебательные спектры можно наблюдать только в жидкостях, поскольку из-за сильного взаимодействия между соседними молекулами вращательные состояния молекул развиты слабо. В газах вращательные энергетические уровни сильно возбуждены по сравнению с колебательными уровнями, потому что кванты энергии возбуждения вращательных уровней много меньше квантов энергии возбуждения колеба-

тельных. Поэтому в спектрах газов изолированные линии колебательного спектра наблюдать не удается.

Каждая линия колебательного спектра превращается в совокупность очень большого числа очень близко расположенных линий, возникающих вследствие переходов между вращательными уровнями, в результате чего возникает полоса вращательно-колебательного спектра.

В первом приближении вращение и колебание молекулы можно считать независимыми и пренебречь действием центробежных сил. Собственные значения энергии на основании (63.6) и (63.29) имеют вид

$$E_{n,l} = \hbar\omega_0(n + {}^1/_2) + l(l+1)\hbar^2/(2J). \tag{63.30}$$

Правила отбора при переходах выражаются формулами $\Delta l = \pm 1$, $\Delta n = \pm 1$. При переходе из состояния с $n = 1$ в основное состояние $n = 0$ образуются две ветви спектра. P-ветвь, для которой $\Delta l = -1$, и R-ветвь, для которой $\Delta l = +1$ Из (63.30) для частот излучения ω_P и ω_R находим следующие выражения:

$$\omega_P = (E_{1\ l-1} - E_{0\ l})/\hbar = \\ = \omega_0 + [(l-1)l - l(l+1)]\hbar/(2J) = \\ = \omega_0 - l\hbar/J \quad (l = 1, 2, 3, \ldots), \tag{63.31}$$

$$\omega_R = (E_{1,l+1} - E_{0\ l})/\hbar = \\ = \omega_0 + [(l+1)(l+2) - l(l+1)]\hbar/(2J) = \\ = \omega_0 + (l+1)\hbar/J \quad (l = 0, 1, 2, 3, \ldots) \tag{63.32}$$

Линия с частотой ω_0 не излучается, потому что переходы с $\Delta l = 0$ запрещены правилами отбора. Расстояния между частотами соседних линий в обеих ветвях одинаковы и равны $\Delta\omega = \hbar/J$. При учете связи между вращениями и колебаниями молекулы, ангармоничности колебаний и сил инерции регулярность спектра (63.31)–(63.32) нарушается в результате появления в выражении (63.30) для $E_{n,l}$ дополнительного члена, пропорционального $(n + {}^1/_2)l(l+1)$, который понижает энергию каждого из состояний (63.30).

У многоатомных молекул спектры значительно усложняются. В частности, у линейных многоатомных молекул, энергетические спектры которых выражаются формулами (63.30), правила отбора для n и l при различных типах переходов различны и зависят от того, параллелен или перпендикулярен оси молекулы ее осциллирующий электрический дипольный момент. Если дипольный момент параллелен оси молекулы, то правила отбора для мод колебаний атомов вдоль оси имеют вид $\Delta n = \pm 1$ (или $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ при учете ангармоничности) и $\Delta l = \pm 1$, как и в (63.31) и (63.32). Такие колебания молекулы CO_2 показаны на рис 96. При симметричных колебаниях дипольный момент молекулы CO_2 остается равным нулю, а при асимметричных колебаниях имеется изменяющийся во времени дипольный момент, параллельный оси симметрии молекулы, который и обеспечивает спектр излучения, аналогичный спектру излучения двухатомной молекулы При изгибных колебаниях (рис. 96) электрический дипольный момент направлен перпендикулярно оси молекулы. Правила отбора при этом имеют вид $\Delta n = \pm 1$, $\Delta l = 0, \pm 1$. Правило отбора $\Delta l = 0$ обеспечивает появление в спектре линии с частотой ω_0, принадлежащей Q-ветви.

Правила отбора для аксиально-симметричных многоатомных молекул, энергии вращательных состояний которых выражаются формулами вида (63.20), также различны для колебаний дипольного момента вдоль оси

молекулы и перпендикулярно оси. Для колебаний, параллельных оси, они имеют вид $\Delta n = \pm 1$, $\Delta l = 0, \pm 1$, $\Delta m = 0$. Это означает, что соответствующие спектры аналогичны спектрам линейных молекул, возникающим за счет изгибных (*перпендикулярных* оси) колебаний. Для колебаний, перпендикулярных оси, правила отбора гласят. $\Delta n = \pm 1$; $\Delta l = 0, \pm 1$; $\Delta m = \pm 1$. Правило отбора $\Delta m = \pm 1$ обеспечивает появление линий Q-ветви, частота которых больше и меньше ω_0. Кроме того, в спектре присутствует также много линий в P- и R-ветвях, которые лежат чрезвычайно близко друг к другу и образуют практически сплошной спектр.

Пример 63.1. Найти энергию диссоциации молекулы дейтерия D_2, если энергия диссоциации молекулы водорода H_2 равна 4,48 эВ, а энергия основного колебательного уровня составляет 0,26 эВ.

Энергию уровня в потенциальной яме, при которой происходит диссоциация молекулы H_2, будем считать равной нулю. Ясно, что на этом уровне осуществляется также и диссоциация молекулы дейтерия. Дно потенциальной ямы ниже этого уровня на (0,48 + 0,26) эВ. На такой же глубине находится и дно потенциальной ямы молекулы дейтерия. Первый колебательный уровень молекулы дейтерия имеет энергию $0{,}26(m_p/m_D)^{1/2} = 0{,}18$ эВ. Энергия диссоциации молекулы дейтерия (4,48 + 0,26 − 0,18) эВ = 4,56 эВ.

64. Электронные спектры молекул

Описываются электронные спектры молекул

Принцип Франка–Кондона. Расстояние между электронными уровнями энергии внешних электронов молекулы такого же порядка, как и между электронными уровнями атомов, и составляют несколько электрон-вольт, что во много раз больше, чем расстояние между колебательными и тем более вращательными уровнями энергии. Переходы между электронными уровнями связаны с поглощением или испусканием фотонов, частота которых лежит в видимой или ультрафиолетовой части спектра. При электронном переходе изменяется конфигурация электронной оболочки и, следовательно, изменяются силы притяжения между ядрами и колебательное и вращательное движения ядер. Поэтому при электронном переходе изменяются также вращательно-колебательные состояния молекулы и вместо одной линии образуется полоса частот, соответствующая вращательно-колебательному спектру молекулы. Благодаря этому спектры молекул получили название *полосатых*. Само собой разумеется, что все сказанное о спектрах испускания относится и к спектрам поглощения.

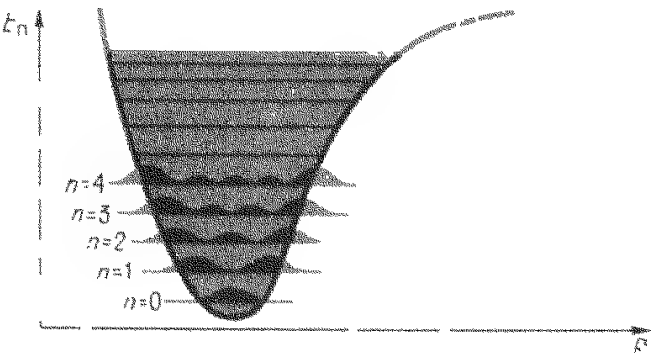
Электронные переходы совершаются очень быстро и занимают лишь небольшую часть периода колебаний молекулы. Поэтому можно считать, что во время электронного перехода атомы молекулы неподвижны в тех местах, в которых они находились в момент электронного перехода. Это предположение называется принципом Франка–Кондона.

Использование этого принципа позволяет значительно упростить анализ спектров молекул.

Классификация электронных состояний молекулы. Электронные состояния молекулы классифицируются, аналогично электронным состояниям атома. Не вдаваясь в подробности классификации в общем случае, укажем лишь на некоторые моменты

наиболее простого случая аксиально-симметричных молекул. В поле аксиальной симметрии проекция суммарного орбитального момента импульса электронов на ось молекулы сохраняется и электронные состояния молекулы можно классифицировать по значению модуля этой проекции, которая в единицах $\hbar$ принимает значения 0, 1, 2, 3, 4, ... Обычно вместо указания числового значения модуля проекции эти состояния записывают большими греческими буквами Σ, Π, Δ, Φ, Γ, ... Кроме значения проекции орбитального момента электронов на ось молекулы электронные состояния различаются суммарным спином S всех электронов. При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием энергетические уровни не зависят от проекции спина и являются вырожденными. При учете спин-орбитального взаимодействия это вырождение снимается и образуется $2S + 1$ близко расположенных энергетических уровней. Число $2S + 1$ называется *мультиплетностью* электронного состояния. По аналогии с написанием атомных электронных состояний мультиплетность уровней электронных состояний молекулы указывается индексом слева вверху у буквенного обозначения состояния. Например, $^1\Sigma$ и $^1\Pi$ показывает, что соответственно $S = 0$ и $L = 0,1$. У молекулы водорода основным состоянием является $^1\Sigma$, при переходе в состояние $^3\Sigma$ ($S = 1$, параллельные спины) молекула распадается на атомы

Отбор переходов между колебательными состояниями. При анализе электронных переходов не существует никакого правила отбора для квантового числа n, характеризующего колебательные состояния. Переход по колебательным состояниям осуществляется с помощью дополнительного

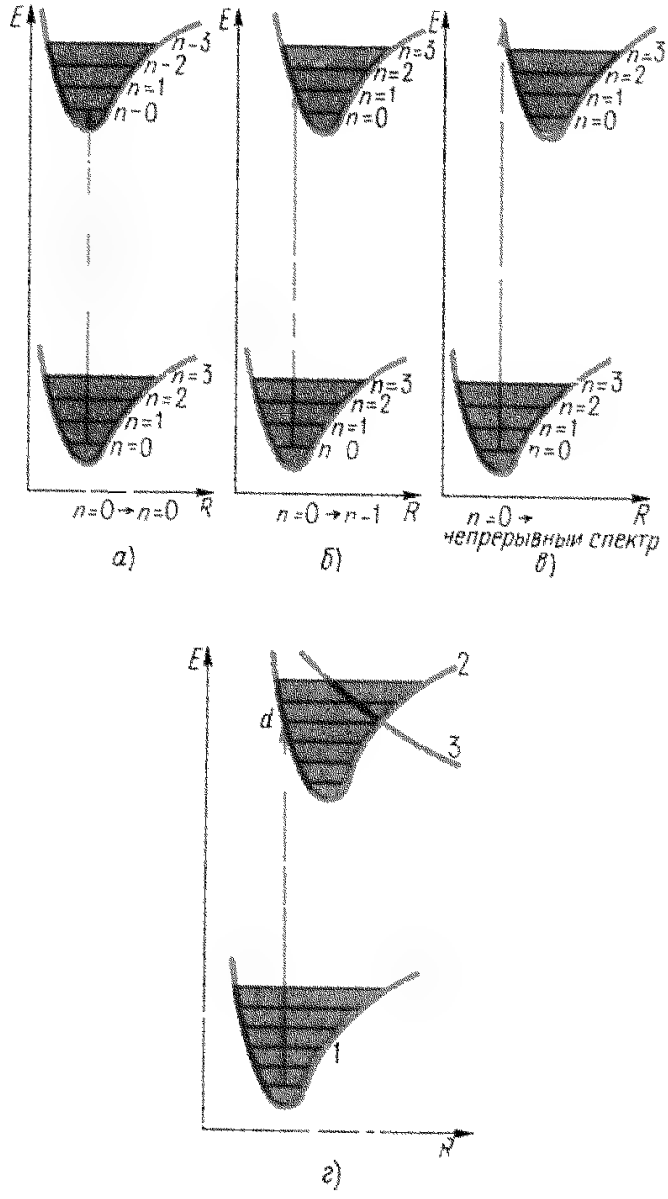


97

Колебательные уровни и соответствующие плотности вероятности $|\Psi|^2$ двухатомной молекулы для соседних электронных состояний

общего принципа, который лучше подробно объяснить, чем кратко сформулировать.

Потенциальные ямы (см. рис. 95), описывающие колебательные уровни энергии молекулы, сдвинутся друг относительно друга при различных электронных состояниях Потенциальная яма, соответствующая более возбужденному электронному состоянию, сдвинута вправо относительно потенциальной ямы, относящейся к менее возбужденному электронному состоянию, поскольку возбуждение молекулы подводит ее ближе к диссоциации и, следовательно, сопровождается увеличением расстояния R_0 между ядрами. На рис 97 показаны энергии электронных и колебательных уровней в зависимости от R. На каждом из колебательных уровней в потенциальных ямах распределение плотности вероятности $|\Psi|^2$ для соответствующей волновой функции гармонического осциллятора закрашено. В возбужденных состояниях плотность вероятности увеличивается вблизи границ потенциальной ямы, что соответствует классическому представлению о точках поворота. Вблизи точек поворота колеблющаяся точка проводит самую значительную долю обще-



98

Схемы реализации отбора переходов по принципу Франка–Кондона и предиссоциация

го времени. В основном колебательном состоянии расстояние между ядрами равно равновесному значению R_0 с очень большой вероятностью На рис. 97 видно, что относительно наибольшую долю общего времени ядра в возбужденном колебательном состоянии проводят при почти максимальном или почти минимальном расстоянии между собой.

По принципу Франка–Кондона электронный переход совершается при постоянном расстоянии между ядрами атомов, входящих в молекулу. Следовательно, и сопровождающий его переход между колебательными состояниями молекулы совершается также при постоянном расстоянии между ядрами. Это означает, что переход может осуществляться лишь между теми участками колебательных уровней, которые на схеме энергетических уровней (рис. 98) попадают на одну вертикаль, а вероятность перехода определяется произведением вероятностей пребывания молекулы на соответствующих участках колебательных уровней, т. е распределением плотности вероятности $|\Psi|^2$ в соответствующих состояниях.

Практически это означает, что переход осуществляется между теми колебательными состояниями, у которых максимумы на колебательных уровнях лежат на одной вертикали.

На рис. 98, *а, б, в* показаны три характерные ситуации, иллюстрирующие эти правила отбора переходов. Нижние потенциальные ямы относятся к основному электронному состоянию молекулы, верхние – к первому возбужденному.

Будем считать, что начальное состояние молекулы – основное состояние, когда она находится на колебательном уровне $n = 0$ нижней потенциальной кривой. Ситуации $a-b$ характеризуются различным увеличением равновесного расстояния между ядрами в возбужденном состоянии, приводящем к различному смещению потенциальных кривых возбужденного состояния вправо. Рассмотрим переходы из основного состояния в возбужденное в результате поглощения фотона.

На рис. 98, *а* расстояние между ядрами в основном и возбужденном состояниях практически одинаково. Максимум $|\Psi|^2$ на уровне $n = 0$ основного состояния молекулы лежит практически на одной вертикали с максимумом $|\Psi|^2$ колебательного уровня $n = 0$ в возбужденном электронном состоянии. Поэтому наиболее вероятным является переход с $n = 0$ основного состояния на $n = 0$ возбужденного состояния Вероятность перехода на $n = 1$ ничтожно мала, поскольку на рассматриваемой вертикали $|\Psi|^2 = 0$, вероятность перехода на $n = 2$ также очень мала и т. д Поэтому главную роль играет переход с $n = 0$ на $n = 0$. Переходы на другие уровни с $n = 1, 2, \ldots$ также возможны, но они осуществляются значительно реже и дают лишь слабые линии поглощения.

На рис. 98, *б* расстояние между ядрами в основном и возбужденном состояниях увеличилось настолько, что верхнее состояние с $n = 0$ уже не попадает на одну вертикаль с нижним состоянием с $n = 0$. Поэтому переход с $n = 0$ основного состояния на колебательный уровень $n = 0$ возбужденного электронного состояния невозможен. На рис. 98, *б* показано такое смещение, при котором максимум $|\Psi|^2$ на уровне $n = 0$ основного состояния молекулы лежит примерно на одной вертикали с максимумом $|\Psi|^2$ колебательного состояния $n = 1$ возбужденного электронного состояния молекулы, находящимся вблизи левой границы потенциальной ямы. Поэтому наибольшей вероятностью обладает переход с $n = 0$ на $n = 1$. Переходы на уровни с $n = 2, 3, \ldots$ также возможны, но они дают более слабые линии поглощения.

На рис. 98, *в* изображена ситуация, когда вертикальная линия из основного состояния молекулы с $n = 0$ пересекает потенциальную кривую возбужденного состояния в точке, которой не соответствует никакое связанное состояние. Это означает, что электронный переход с большой вероятностью сопровождается диссоциацией молекулы.

Предиссоциация. Если потенциальные кривые различных возбужденных состояний пересекаются, причем одна из них имеет минимум и описывает связанное состояние, а вторая не имеет минимума и описывает несвязанное состояние, то возможно интересное явление, называемое *предиссоциацией*. Такая ситуация показана на рис. 98, *г*.

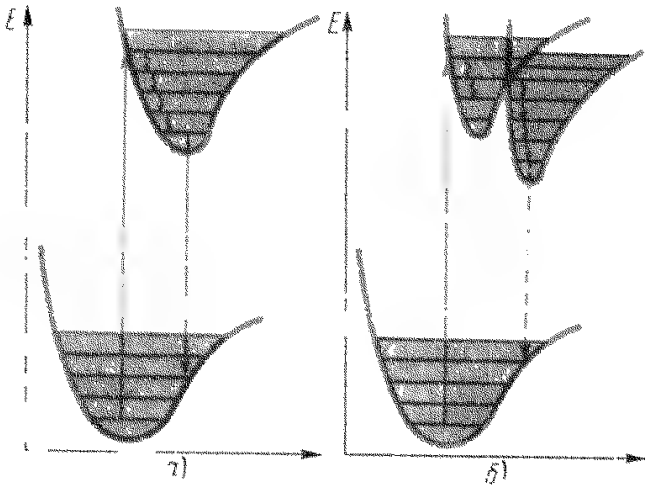
Переход из основного состояния *1* с $n = 0$ на уровень *d* возбужденного электронного состояния *2* (рис. 98, *г*) приводит к последующему переходу молекулы без изменения энергии в нестабильное состояние и диссоциации.

Переход же молекулы на более высокие уровни *e*, *f* и т. д. в большинстве случаев, когда в точках пересечения потенциальной кривой несвязанных состояний *3* с уровнем энергии связанного состояния значение $|\Psi|^2$ мало, не приводит к диссоциации молекулы.

---

*) **При электронном переходе изменяются также вращательно-колебательные состояния молекулы и вместо одной частоты испускается целая полоса частот, соответствующая вращательно-колебательному спектру молекулы Благодаря этому спектры молекул получили название полосатых**

Электронный переход в молекуле совершается при постоянном расстоянии между молекулами и происходит лишь между теми участками колебательных уровней, которые на схеме энергетических уровней находятся на одной вертикали, а вероятность перехода определяется произведением вероятностей пребывания молекулы на соответствующих участках колебательных уровней



99

Схемы возникновения флуоресценции (*а*) и фосфоресценции (*б*)

Люминесценция. При переходе молекулы из возбужденного состояния в основное излучается квант света.

Люминесценцией называется такое излучение, при котором промежуток времени между поглощением кванта света, возбудившим молекулу, и испусканием кванта света в результате обратного перехода молекулы в основное состояние больше периода колебаний световой волны.

Между поглощением и испусканием кванта происходят промежуточные процессы, длительность которых превосходит период колебаний световой волны. Этим люминесценция отличается от различных видов рассеяния.

Люминесценция может наблюдаться при любой температуре. Поэтому ее часто называют *холодным свечением*.

Люминесценция классифицируется по временным характеристикам свечения, по типу возбуждения и по механизму преобразования энергии.

По длительности свечения различают быстро затухающую люминесценцию, называемую *флуоресценцией*, и длительную люминесценцию, называемую *фосфоресценцией*. Различие в их длительности обусловлено продолжительностью внутримолекулярных процессов, протекающих между моментом возбуждения молекулы и испусканием кванта света. Это деление условное и строгой временной границы между ними нет.

На рис. 99, *а* изображена схема переходов при флуоресценции. В результате возбуждения молекула переходит на возбужденный уровень. За время жизни на этом уровне она может в результате столкновения с другими молекулами отдать часть своей колебательной энергии, оставаясь в возбужденном состоянии. В результате этого она опустится на более низкий колебательный уровень и лишь из него совершит переход в нижнее электронное состояние с испусканием фотона. Энергия испущенного фотона в случае, изображенном на рис. 98, *а* меньше чем квант возбуждения. Разность энергий в процессе спуска молекулы по колебательным уровням превращается в тепло. Продолжительность флуоресценции в этом случае имеет порядок времени жизни молекулы в возбужденном состоянии. В большинстве случаев это время достаточно мало.

На рис. 99, *б* изображена ситуация, приводящая к фосфоресценции. В молекулах, так же как и в атомах, переходы между электронными состояниями с различным значением полного спина запрещены. На рис. 99, *б* левая потенциальная яма возбужденного состояния относится к синглетному состоянию ($S = 0$), а правая – к триплетному ($S = 1$). Молекула, находящаяся в основном синглетном состоянии, поглощает фотон и переходит в возбужденное синглетное состояние.

При столкновении с другими мо-

лекулами она может потерять часть энергии и перейти на более низкие колебательные уровни того же синглетного электронного состояния *1*, энергия которого может оказаться примерно равной энергии соответствующего возбужденного триплетного состояния *2*. При такой ситуации имеется заметная вероятность перехода системы из синглетного возбужденного состояния в триплетное. Оставаясь в триплетном возбужденном состоянии, молекула в результате столкновений теряет энергию и переходит на основной колебательный уровень $n = 0$. Дальше она не сможет совершить электронный переход в основное состояние с излучением фотона, потому что основное состояние синглетное, а электронный переход с изменением полного спина запрещен. Запрет этот с учетом различного рода взаимодействий не абсолютен. Практически запрет означает, что вероятность перехода очень мала и поэтому время жизни возбужденного состояния очень велико.

Интервал времени между поглощением фотона, возбудившего молекулу, и испусканием фотона в результате описанного процесса может составлять секунды, минуты и даже часы. Это явление называется фосфоресценцией.

По типу возбуждения различают *фотолюминесценцию* (возбуждение светом), *радиолюминесценцию* (возбуждение проникающей радиацией), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем), *триболюминесценцию* (возбуждение при механических воздействиях), *хемилюминесценцию* (возбуждение при химических реакциях). К радиолюминесценции относятся рентгенолюминесценция, катодолюминесценция, ионолюминесценция, α-люминесценция.

По механизму преобразования энергии различают *резонансную*, *спонтанную*, *вынужденную* и *рекомбинационную* люминесценцию. Эти механизмы отличаются друг от друга характером перехода молекулы с уровня первоначального возбуждения на уровень, с которого происходит переход с излучением кванта. Если первоначальный уровень возбуждения и уровень излучения принадлежат одной и той же молекуле (атому), то люминесценция называется *спонтанной* (рис. 99,*а*). В этом случае молекула (атом) называется *центром люминесценции*, а переход - *внутрицентровым*. Если уровни первоначального возбуждения и излучения совпадают, то люминесценция называется *резонансной*. Ясно, что в этом случае энергия испущенного кванта равна энергии поглощенного При спонтанной люминесценции в большинстве случаев энергия испущенного кванта меньше энергии поглощенного. Такая люминесценция называется *стоксовой*. Однако в достаточно большом числе случаев осуществляется *антистоксова* люминесценция, когда после возбуждения в результате столкновений происходит увеличение колебательной энергии молекулы, т. е. ее переходы по колебательным уровням возбужденного состояния не вниз, как изображено на рис 99,*а*, а вверх. В результате уровень излучения оказывается выше первоначального уровня возбуждения и энергия испущенного кванта – больше энергии поглощенного. Однако интенсивность антистоксова излучения мала по сравнению с интенсивностью стоксова излучения, поскольку в соответствии с распределением Больцмана концентрация молекул с увеличением их энергии быстро (экспоненциально) убывает.

Если в процессе перехода от уровня первоначального возбуждения молекула попадает на метастабильный уровень, то люминесценция резко уменьшается. Чтобы ее стимулировать, бывает необходимым сообщить молекуле некоторую энергию, например в виде кванта света, в результате чего молекула переходит на уровень излучения и возникает люминесценция. Такая люминесценция называется *вынужденной* или *метастабильной*.

Задачи

12.1. Оценить угловую скорость вращения молекулы азота при $T = 600$ К, если расстояние между атомами в молекуле равно $1{,}7\ 10^{-10}$ м

12.2. Расстояние между ядрами в молекуле водорода $R = 0{,}75\ 10^{-10}$ м Собственная частота колебаний молекулы водорода $\omega = 0{,}8\ 10^{15}$ с$^{-1}$ Оценить энергию первого вращательного уровня молекулы водорода и разность энергий между колебательными уровнями

12.3. Исходя из результатов предыдущей задачи, подсчитать, при какой температуре должно прекратиться вращение молекул водорода и при какой температуре начинают возбуждаться колебания

12.4. Расстояние между атомами в молекуле CsI равно 0,331 нм Найти приведенную массу и момент инерции молекулы

12.5. Момент инерции молекулы $H^{79}Br$ равен $3{,}3\ 10^{-47}$ кг м^3 Найти расстояние между ядрами и энергию третьего вращательного уровня

12.6. Относительное движение протона и нейтрона в дейтроне можно представить как движение частицы с приведенной массой $\mu = m_p m_n/(m_p + m_n)$ в потенциальной яме вида $E_п(x) = \infty$ $(x < 0)$, $E_п(x) = -E_{п0} < 0$ $(0 < x < a)$; $E_п(x) = 0$ $(x > a)$ Дейтрон может находиться лишь в одном связанном состоянии с энергией $-2{,}22$ МэВ Считая, что $a = 2\ 10^{-15}$ м, найти $E_{п0}$

12.7. Расстояние между последовательными линиями спектра поглощения молекулы $^1H^{35}Cl$ составляет 20,68 см$^{-1}$ Чему равно соответствующее расстояние для линий спектра $^2H^{35}Cl$? Массы ^1H, ^2H и ^{35}Cl равны соответственно 1,007825, 2,014102 и 34,96885 а е м $(1{,}6\ 10^{-27}$ кг)

12.8. Чему равны (в см$^{-1}$) первые три линии вращательного спектра молекулы $^{127}I^{35}Cl$, если расстояние между ядрами 0,232 нм, а массы ^{127}I и ^{35}Cl равны соответственно 126,9044 и 34,96885 а е м

12.9. Чему равны жесткости молекул водорода H_2 и дейтерия D_2, если известно, что наблюдаемые колебательные волновые числа для этих молекул равны 4159,2 и 2990,3 см$^{-1}$ соответственно

12.10. Рассчитать жесткости молекул CO и NO, если колебательные волновые числа для них равны 2143,3 и 1876,0 см$^{-1}$ соответственно.

Ответы

12.1. 10^{13} с$^{-1}$ **12.2.** $7\ 10^{-3}$ эВ, 0,5 эВ **12.3.** 50 К, 6000 К **12.4.** $1{,}75\ 10^{-27}$ кг, $7{,}7\ 10^{-34}$ кг м^2 **12.5.** 0,143 нм; $2{,}1\ 10^{-2}$ эВ **12.6.** 37 МэВ **12.7.** 10,64 см$^{-1}$ **12.8.** 0,228 см$^{-1}$, 0,457 см$^{-1}$, 0,685 см$^{-1}$ **12.9.** 5,1360 10^3 Н/м, $5{,}3056\ 10^{-3}$ Н/м **12.10.** $18\ 56\ 10^3$ Н/м, $15{,}48 \times 10^3$ Н/м

13

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

65

Типы связи в кристаллах

66

Основные понятия зонной теории твердых тел

67

Первход металл металл

68

Полупроводники

69

p-n-переходы и транзисторы

70

Сверхпроводимость

Под электронными свойствами твердых тел понимают такие свойства, которые определяются энергетическим спектром электронов или существенно зависят от него Поэтому главной теоретической и экспериментальной задачей при изучении электронных свойств твердых тел является определение энергетического спектра электронов и характеристик электронных состояний.

65. Типы связи в кристаллах

Описываются типы связи в кристаллах

Возникновение кристаллической структуры. Твердое состояние возникает при столь сильном взаимодействии между молекулами (атомами или ионами), что тепловое движение молекул не играет роли, т. е. когда энергия связи молекул значительно больше кинетической энергии их теплового движения. Равновесное устойчивое расположение молекул друг относительно друга достигается при минимуме свободной энергии.

Если условия равновесия выполнены в некоторой области пространства, то они должны быть выполнены и в других областях пространства и, следовательно, должны обусловить аналогичное расположение молекул в другой области пространства. Это означает, что взаимное расположение молекул повторяется при переходе из одних областей пространства в другие, т. е. возникает периодическая структура твердых тел. Она реализуется в виде кристаллической решетки, а сами твердые тела являются кристаллами.

Точки равновесного положения составляющих кристалл атомов, молекул или ионов называются *узлами кристаллической решетки.* Наличие кристаллической решетки – наиболее важный признак твердого тела.

Однако в повседневной жизни человека кристаллические твердые тела составляют лишь часть твердых тел, с которыми он имеет дело. Например, растительные и животные ткани (древесина, кожа, шерсть, хлопок и т. д.), целлюлоза, стекло и стекловолокно, каучук, пластмассы и громадное число других повседневно используемых материалов не относятся конкретно к кристаллическим твердым телам, хотя по своим механическим свойствам (сохранение формы и объема) они твердые тела. Все они образуют большой и важный класс веществ, называемых полимерами.

В принципиальном смысле этим веществам также свойственна кристаллическая структура, но в обычных условиях они не находятся в равновесном состоянии. Например, стекло по истечении нескольких сотен лет кристаллизуется. В пластмассах процесс кристаллизации сильно затруднен перепутыванием между собой образующих их длинных молекул.

Структура твердых тел, описание кристаллических решеток и другие аналогичные вопросы достаточно подробно излагаются в курсе молекулярной физики. Там же описаны механические и тепловые свойства твердых тел. В этой книге рассмотрены главным образом электронные свойства твердых тел. Но прежде необходимо проанализировать типы связи атомов и молекул в кристалле, которые обеспечивают устойчивое существование кристаллической решетки.

Энергия взаимодействия атомов. Общий вид потенциальной энергии взаимодействия атомов представлен на рис. 95. На больших расстояниях атомы притягиваются, на малых – отталкиваются. На расстоянии R_0 силы притяжения компенсируются силами отталкивания и атомы пребывают в положениях устойчивого равновесия. В зависимости от обстоятельств такое устойчивое равновесие осуществляется либо между атомами в молекуле, либо между атомами в узлах кристаллической решетки. В последнем случае говорится об атомных кристаллах. Общий характер зависимости потенциальной энергии от расстояния между атомами, показанный на рис. 95, соблюдается также и для

молекул. Это приводит к возникновению кристаллов, в узлах кристаллической решетки которых находятся молекулы. Такие кристаллы называют *молекулярными*. Конкретные параметры, описывающие зависимость потенциальной энергии взаимодействующих молекул или атомов, определяются свойствами последних и механизмом взаимодействия, обеспечивающим связь между ними. В кристаллах можно указать пять типов связи: ионную, ковалентную, водородную, металлическую и молекулярную. В реальных ситуациях чаще всего действуют одновременно несколько из этих связей, но обычно удается выделить ту из них, которая является доминирующей.

Ионная связь. Она осуществляется между атомами, один из которых легко теряет электрон и превращается в положительный ион, а другой стремится приобрести дополнительный электрон и превращается в отрицательный ион. Эти ионы испытывают кулоновское притяжение и могут образовать связанную систему. Например, ионная связь обеспечивает существование кристалла NaCl. Электронная оболочка атома натрия получается при добавлении одного электрона к замкнутой электронной оболочке неона Ne, являющегося инертным газом. Другими словами, электронную конфигурацию натрия можно условно представить в виде $(Na) = (Ne)\,3s$. Электрон $3s$ очень слабо связан с основной частью атома и легко отрывается от атома, в результате чего получается ион Na^+. В электронной оболочке атома хлора не хватает одного электрона, чтобы она стала замкнутой, эквивалентной электронной оболочке инертного газа аргона. Хлор стремится приобрести электрон, чтобы заполнить место в замкнутой оболочке, в результате чего образуется отрицательный ион Cl^-. Потенциальная энергия взаимодействия ионов, разделенных расстоянием r, равна $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$. Для расстояний порядка долей нанометра эта энергия имеет порядок нескольких электронвольт (типичная энергия взаимодействия атомов в ионных кристаллах). Следовательно,

ионная связь возникает в результате обмена зарядом между атомами

Ковалентная связь. Возникновение ковалентной связи в кристаллах аналогично ее возникновению в атомах (см. § 58). Она возникает в результате обобществления электронов между атомами.

Перекрытие электронных облаков между атомами весьма быстро изменяется при изменении расстояния между ядрами. Это означает, что силы ковалентной связи обычно велики. Поэтому ковалентные кристаллы, как правило, очень твердые и имеют высокие температуры плавления. Типичным ковалентным кристаллом является, например, алмаз.

Часто заряд, обеспечивающий возникновение ковалентной связи, делится между взаимодействующими

** **Ионная связь осуществляется между атомами, один из которых легко теряет электрон и превращается в положительный ион, а другой стремится приобрести положительный электрон и превращается в отрицательный ион**
Ковалентная связь возникает в результате увеличения плотности электронного облака обобществленных электронов между атомами
Водородная связь возникает в результате сильного обобществления электрона атома водорода одним атомом и притяжения ядра атома водорода (протона) другим электроотрицательным атомом
Металлическая связь осуществляется обобществленными электронами, образующими в металле электронный газ
Молекулярная связь осуществляется силами Ван-дер-Ваальса

атомами не поровну. Другими словами, электрон одного из атомов находится в окрестности второго атома относительно большую часть времени, чем электрон второго атома в окрестности первого В результате такой ситуации оба атома оказываются частично ионизированными и между ними возникают электростатические силы. Связь между атомами становится частично ковалентной и частично ионной, т.е. *смешанной.* Таким образом, имеется непрерывный переход от ковалентной к смешанной и к ионной связи, которые отличаются друг от друга характером обобществления заряда

Водородная связь. Атом водорода имеет один электрон и поэтому может быть связан ковалентной связью только с одним атомом. Если этот атом сильно обобществляет электрон атома водорода, т.е является электроотрицательным атомом, то электрон большую часть времени проводит вблизи этого атома, а протон (ядро атома водорода) оказывается незаэкранированным (атом водорода оказывается положительно заряженным). Он притягивается к другому электроотрицательному атому, в результате чего возникает связь двух электроотрицательных атомов посредством атома водорода. Такую связь называют водородной

Металлическая связь. В металлах электроны внешней оболочки атомов обобществляются и образуют электронный газ. Электроны мигрируют из окрестности одних атомов в окрестности других, не будучи связаны устойчиво ни с одним из атомов. Эти электроны называют *электронами проводимости.* Они обусловливают электропроводность металлов. Для отделения электронов от внешних оболочек атомов требуется затратить энергию. Тем не менее это энергетически выгодно, так как понижает общую энергию металла, что подтверждается самим фактом существования электронов проводимости в металле.

Понижение энергии металла в результате погружения положительно заряженных ионов в отрицательный электронный газ с определенным запасом компенсирует затраты энергии на отрыв электронов от атомов. Возникающую при этом связь между атомами металла называют *металлической*

Концентрация электронов проводимости равна примерно концентрации атомов металла, т.е. на один атом металла приходится примерно один электрон проводимости. Например, на один атом серебра приходится 0,7 электрона, меди – 0,8; золота – 0,9, а у алюминия около двух электронов. У металлов концентрация атомов обычно $\sim 10^{28}$ м$^{-3}$.

Молекулярная связь. Если электроны сильно связаны с атомом, то осуществление какой-либо из перечисленных выше связей оказывается затруднительным. Такая ситуация возможна, например, для инертных газов. Тем не менее при подходящих условиях они могут быть переведены в жидкое и твердое состояние. Ответственные за это силы называют *силами Ван-дер-Ваальса.* Это очень слабые силы притяжения между флуктуирующими дипольными моментами атомов и молекул, возникающими в результате движения электронов в атомах и молекулах.

Переменный дипольный момент индуцирует в соседних атомах и молекулах переменный дипольный момент. Взаимодействие исходного и индуцированного дипольных моментов приводит к возникновению сил притяжения Ван-дер-Ваальса,

как это более подробно рассматривается в молекулярной физике.

Молекулярная связь играет особенно большую роль в органических кристаллах. Энергия связи молекулярных кристаллов мала, и поэтому температуры плавления и кипения соответствующих веществ низки.

66. Основные понятия зонной теории твердых тел

Формулируются основные положения зонной теории твердых тел и даются количественная оценка важнейших особенностей электронного спектра и общая характеристика электронных состояний

Теорема Блоха. Кристаллическая решетка самим фактом своего существования свидетельствует о наличии в кристалле периодического электрического поля. Очевидно, что потенциал поля обладает той же пространственной периодичностью, что и сама решетка Уравнение Шредингера для электрона в кристалле имеет вид

$$\nabla^2\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}[E_{\mathbf{k}} - E_{\text{п}}(\mathbf{r})]\,\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (66\ 1)$$

где $E_{\mathbf{k}}$ – собственное значение энергии электрона; $\Psi_{\mathbf{k}}$ – собственная функция, принадлежащая собственному значению $E_{\mathbf{k}}$; $\mathbf{k}$ – набор квантовых чисел, характеризующих состояние $\Psi_{\mathbf{k}}$. Этот набор записан в виде вектора, потому что в пространственном случае включает в себя три числа, образующих вектор. Очевидно, что при отсутствии периодического потенциала ($E_{\text{п}} = 0$) решение уравнения (66.1) представляется в виде плоских волн

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\,\mathbf{r}} \quad (66\ 2\text{а})$$

с собственными значениями энергии

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2/(2m), \quad (66.2\text{б})$$

принадлежащими непрерывному спектру. Тремя квантовыми числами, характеризующими состояние, являются проекции k_x, k_y, k_z. Видно, что энергия вырождена по направляющим вектора $\mathbf{k}$. Функция (66.2а) описывает не зависящую от времени часть волн де Бройля (8.7) для электрона, обладающего энергией (66.2б). Скорость электрона на основании (8.17) равна

$$v = \hbar^{-1}\mathrm{d}E_{\mathbf{k}}/\mathrm{d}k. \quad (66\ 2\text{в})$$

Поэтому при решении уравнения (66.1) в общем случае важно найти $E_{k_x,\ k_y,\ k_z}$ как функцию от k_x, k_y, k_z. Это позволяет вычислить скорость электрона в кристалле.

Обозначим $\mathbf{R}_j$ вектор трансляции решетки. Условие совпадения пространственной периодичности потенциала и решетки имеет вид

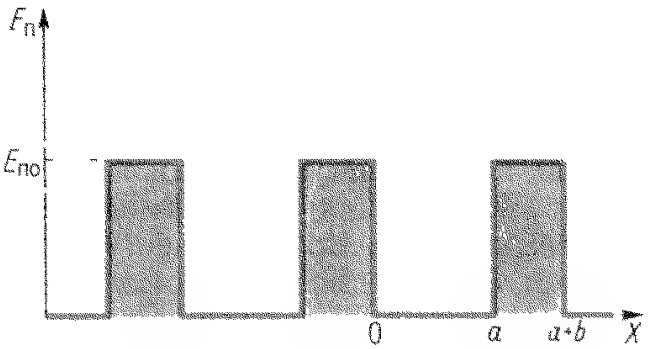
$$E_{\text{п}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = E_{\text{п}}(\mathbf{r}). \quad (66.3)$$

Эта периодичность потенциала в уравнении (66.1) должна соответствующим образом отразиться в периодичности решения $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. *Теорема Блоха* утверждает, что наиболее общее решение одноэлектронного уравнения Шредингера (66.1) в кристалле имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\,\mathbf{r}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (66.4)$$

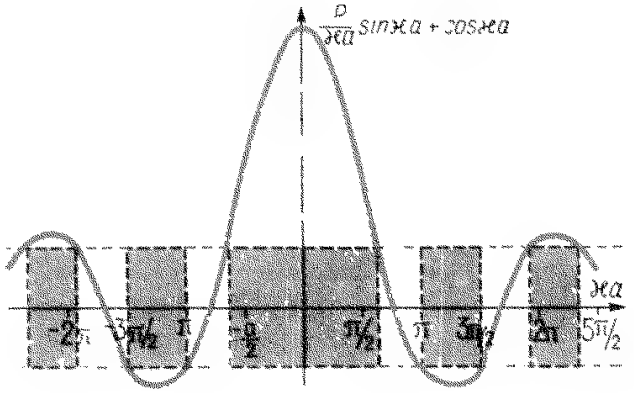
где $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает такой же пространственной периодичностью, что и потенциал (66.3), т. е. $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Это означает,
что волновая функция электрона в соседних ячейках кристалла отличается фазовым множителем $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$. Следовательно, найдя $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в пределах одной ячейки кристалла, мы определим волновую функцию для всего кристалла.

Одномерная модель кристалла Кронига – Пенни. Чтобы выяснить основные свойства решения уравнения



100

Потенциальные ямы в одномерной модели кристалла Кронига – Пенни



101

Графическое решение уравнения (66 9)

(66.1) при условии (66.3), рассмотрим простейший одномерный случай последовательности прямоугольных потенциальных барьеров и ям (рис. 100), который допускает точное аналитическое решение

Для одномерного периодического потенциала Кронига и Пенни (рис. 100) уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_п)\Psi = 0, \qquad (66.5)$$

где

$$E_п = \begin{cases} 0 \text{ (в каждой потенциальной яме),} \\ E_{по} \text{ (в каждом потенциальном барьере).} \end{cases}$$

Будем искать решение уравнения (66 4) в виде

$$\Psi_k = e^{ikx}\varphi_k(x), \qquad (66\ 6)$$

где $\varphi_k(x)$ удовлетворяет условию $\varphi_k(x) = \varphi_k(x + a + b)$. Подставляя (66 6) в (66.5), находим

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik\frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k - E_п)\varphi = 0, \qquad (66\ 7а)$$

где

$$E_k = \hbar^2k^2/(2m) \qquad (66.7б)$$

В потенциальной яме, где $E_п = 0$ (например, в области $0 < x < a$), решение (66.7а) имеет вид

$$\varphi_k = Ae^{i(\varkappa - k)x} + Be^{-i(\varkappa + k)x},$$
$$\varkappa = (2mE/\hbar^2)^{1/2}. \qquad (66.8)$$

В области потенциального барьера $a < x < a + b$ решение может быть записано следующим образом:

$$\varphi_k = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{(\beta + ik)x}, \qquad (66\ 9)$$

где

$$\beta = \left[\frac{2m}{b^2}(E_{по} - E)\right]^{1/2}$$

Постоянные A, B, C, D выбираются так, чтобы функция φ и ее производные $d\varphi/dx$ были непрерывны С учетом условия периодичности функции φ это дает систему уравнений

$$A + B = C + D, \quad i(\varkappa - k)A - i(\varkappa + k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D,$$
$$Ae^{i(\varkappa - k)a} + Be^{-i(\varkappa + k)a} = Ce^{-(\beta - ik)b} + De^{(\beta + ik)b},$$
$$i(\varkappa - k)Ae^{i(\varkappa - k)a} - i(\varkappa + k)Be^{-i(\varkappa + k)a} = (\beta - ik)Ce^{-(\beta - ik)b} - (\beta + ik)De^{(\beta + ik)b} \qquad (66.10)$$

Для того чтобы существовали нетривиальные решения этой системы для величин A, B, C, D, детерминант, составленный из коэффициентов, должен быть равен нулю. Это приводит к соотношению

$$\frac{\beta^2-\varkappa^2}{2\varkappa\beta}\operatorname{sh}\beta b\sin\varkappa a+\operatorname{ch}\beta b\cos\varkappa a=\cos k(a+b), \tag{66.11}$$

которое связывает между собой энергию E и значение k. Из него в принципе можно определить энергию E как функцию от k, т. е. $E=E(k)$, или, наоборот, найти k, отвечающее определенной энергии, т. е. $k=k(E)$. Наиболее характерной особенностью связи (66.11) является то, что энергия – неоднозначная функция волнового числа k. Для анализа этого обстоятельства целесообразно придать уравнению (66.11) более удобный для рассмотрения вид. Возьмем предельный случай, когда ширина потенциального барьера между потенциальными ямами стремится к нулю ($b\to 0$), а высота потенциального барьера стремится к бесконечности ($E_{п0}\to\infty$), но так, чтобы площадь $E_{п0}b$ оставалась постоянной. Полагая

$$\lim_{\substack{b\to 0\\ \beta\to\infty}}\frac{\beta\varkappa b}{2}=P \tag{66.12}$$

и учитывая, что при этом $\operatorname{ch}\beta b\to 1$, $\operatorname{sh}\beta b\to\beta b$, получаем вместо (66.11) следующее уравнение:

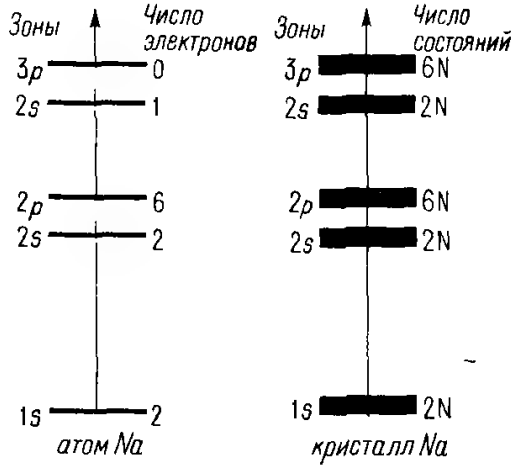
$$(P/\varkappa a)\sin\varkappa a+\cos\varkappa a=\cos ka \tag{66.13}$$

Правая часть (66.13) при вещественных k может принимать только значения, заключенные между $+1$ и -1. Следовательно, в левой части величина $\varkappa a$ может принимать только такие значения, при которых левая часть не выходит из указанных пределов. Это означает, что волновое уравнение имеет решение в виде незатухающих волн только для определенных разрешенных энергетических зон (рис. 101).

На рис 101 видно, что ширина разрешенных энергетических зон увеличивается с возрастанием $\varkappa a$, т. е. с энергией. Ширина же любой зоны увеличивается с ростом P. Это объясняется тем, что параметр P определяет эффективность потенциальных барьеров, разделяющих области с нулевым потенциалом. При увеличении P «проницаемость» потенциальных барьеров для электронов уменьшается и при $P\to\infty$ электроны оказываются полностью запертыми в потенциальных ямах, ширина энергетических зон стремится к нулю, а разрешенными оказываются только те решения, для которых значения $\varkappa a$ равны целому кратному π, т. е. электрон движется в одномерной потенциальной бесконечно глубокой яме (см. § 26). Спектр энергий дается формулой (26.6)

При увеличении энергии электрона параметр $P/(\varkappa a)$ в уравнении (66.12) уменьшается, а ширина разрешенных зон энергии увеличивается. Это связано с тем, что с увеличением энергии электронам становится легче просачиваться через потенциальные барьеры и наличие потенциальных барьеров все меньше сказывается на движении электронов. При $\varkappa a\to\infty$ электрон ведет себя как свободный.

Спектр разрешенных энергий, определяемый непосредственно по рис. 101 в виде функции $\varkappa a$, может быть с помощью того же рисунка пересчитан на зависимость энергии от параметра ka. Разрешенные энергетические зоны по волновому числу k имеют равные протяженности $\Delta k=\pi/a$. По энергиям ширина зон уменьшается с увеличением энергии. Ширина запрещенных зон энергии, наоборот, с увеличением энергии уменьшается. В пределе при очень больших энергиях зависимость $E(k)$ приближается к зависимости $E(k)=\hbar k^2/(2m)$ для свободных электронов. Однако и при конечных энергиях энергетический спектр напоми-



102

Расщепление энергетических уровней атомов и образование энергетических зон кристалла (на примере кристалла натрия)

нает спектр энергии свободного электрона Лишь вблизи границ зон отличие от спектра свободного электрона становится существенным. Но именно энергетические уровни вблизи границ зон наиболее важны при рассмотрении вопросов электропроводности твердых тел и ими нельзя пренебрегать. Наличие запрещенных энергетических зон также имеет первостепенное значение в явлениях электропроводности.

При рассмотрении природы ковалентной связи в § 59 было показано, что наличие потенциальных ям приводит к расщеплению каждого энергетического уровня электрона, существующего при наличии одной ямы, на два уровня. Этот результат справедлив и для более общего случая:
при наличии N потенциальных ям каждый энергетический уровень расщепляется на N подуровней.

Как было отмечено, при $P \to 0$ потенциальные ямы отсутствуют и запрещенные зоны исчезают. Электрон ведет себя как свободный. При $P \to \infty$ имеется совокупность совершенно изолированных потенциальных ям. В этом случае спектр энергий электрона становится эквивалентным спектру энергий электрона в изолированной яме и, согласно (66.13), выражается формулой

$$E_n = \frac{\hbar^2 \varkappa_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2. \qquad (66\ 14)$$

При конечном значении P уравнение (66.13) вместо каждого уровня E_n [см. (66 14)] дает конечное число подуровней, которое равно числу потенциальных ям. Но число потенциальных ям равно числу атомов в узлах кристаллической решетки. Следовательно,
если атом находится в кристалле, содержащем N атомов, то каждое квантовое состояние изолированного атома расщепляется на N квантовых состояний.

Это утверждение справедливо не только для линейной модели рассмотренного вида, но и для общего случая пространственного кристалла. Следует отметить, что мы стали говорить о расщеплении «квантовых состояний», а не энергетических уровней. Это сделано во избежание путаницы. Дело в том, что в данном энергетическом состоянии импульс электрона может иметь два значения, равных по модулю и противоположных по направлению. Поэтому, вообще говоря, часть энергетических уровней расщепившихся квантовых состояний совпадает между собой.

Таким образом, каждый энергетический уровень изолированного атома превращается в зону энергетических уровней кристалла (рис. 102). При распределении электронов по зонам необходимо учитывать принцип Паули: с учетом ориентировки спина

в N квантовых состояниях зоны может находиться не более $2N$ электронов. Поэтому в S-зонах может находиться $2N$ электронов, если N – общее число атомов в кристаллической решетке. Для расчета числа электронов в P-зонах необходимо принять во внимание, что в изолированном атоме P-уровень является трижды вырожденным по квантовому числу $m_l = -1,0,1$. В кристалле вырождение снимается аналогично тому, как происходит снятие вырождения при наличии возмущения (см. § 42). Следовательно, максимальное число электронов в P-зонах равно $2N \cdot 3 = 6N$ (рис. 102) Аналогично анализируются и другие зоны.

Электрические свойства твердого тела определяются взаимным расположением различных энергетических зон и распределением электронов по этим зонам. Расстояние между энергетическими уровнями в пределах одной и той же зоны значительно меньше расстояний между энергетическими уровнями различных зон, однако случается, что различные зоны перекрываются

Зоны могут быть полностью заполненными электронами, полностью свободными и частично заполненными В зависимости от конкретной ситуации твердое тело обладает различными электрическими свойствами.

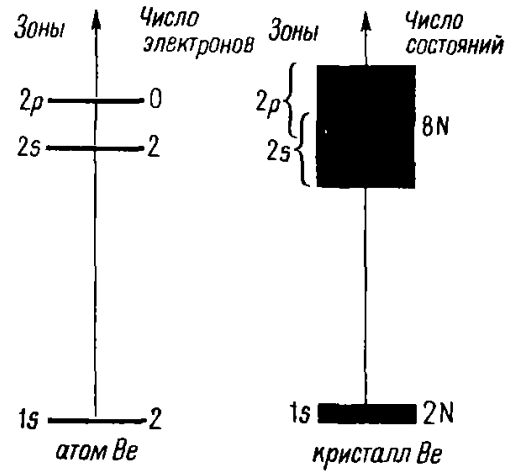
Проводники и диэлектрики. На каждом энергетическом уровне импульсы электронов могут быть направлены в противоположные стороны с одинаковой вероятностью Следовательно, при отсутствии внешнего электрического поля средний импульс электронов в каком-либо направлении равен среднему импульсу электронов в противоположном направлении, так что полный импульс всех электронов равен нулю Преимущественное движение электронов в каком-либо направлении отсутствует, а следовательно, отсутствует и электрический ток.

Если имеется внешнее электрическое поле, то под действием электрической силы импульс каждого электрона изменяется. Однако нельзя изменить модуль импульса, оставаясь на том же энергетическом уровне Следовательно, под действием электрического поля возможны переходы с одного энергетического уровня на другой. Одновременно при этих переходах импульсы перераспределяются по направлениям, так что преимущественным направлением движения электронов становится направление, совпадающее с направлением действия электрической силы: количество электронов с импульсом против напряженности поля увеличивается, а с импульсом по напряженности поля – уменьшается.

В результате возникает асимметрия распределения скоростей электронов, т. е. создается электрический ток. Однако осуществится ли эта возможность в действительности, зависит от возможности переходов электронов с одного уровня на другой с учетом принципа Паули

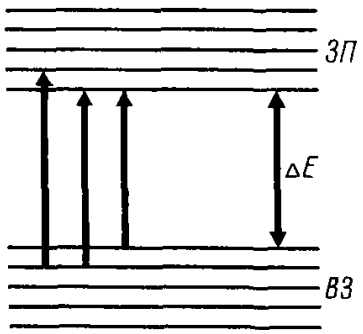
Самая высоколежащая из полностью заполненных электронами зон называется *валентной*. Следующая зона после валентной называется *зоной проводимости*. Она может быть либо частично заполненной электронами, либо не содержать совсем электронов. Именно характером заполнения электронами зоны проводимости определяется, будет ли соответствующее кристаллическое тело проводником или диэлектриком.

Пусть зона проводимости не содержит ни одного электрона. Внешнее электрическое поле действует на элек-



103

Явление перекрытия зон у бериллия



104

Образование проводимости у естественных полупроводников

троны валентной зоны и других зон, лежащих ниже валентной. Все энергетические уровни этих зон заполнены электронами. Принцип Паули запрещает электрону перейти в уже занятое другим электроном квантовое состояние. Следовательно, несмотря на наличие электрического поля, переходы электронов в валентной зоне отсутствуют, никакой асимметрии распределения скоростей электрона не возникает и нет электрического тока. Единственная остающаяся возможность для переходов – это переходы электронов с уровней валентной зоны на уровни зоны проводимости. Но если разность энергий между зоной проводимости и валентной зоной значительна, такой переход при не очень сильных электрических полях невозможен. Таким образом, в рассматриваемом случае внешнее электрическое поле не вызывает появления электрического тока в кристаллическом теле и, следовательно, оно является диэлектриком. В терминах зонной теории можно сказать, что

диэлектриками являются кристаллы, у которых отсутствуют электроны в зоне проводимости

Пусть теперь зона проводимости частично заполнена (полностью она не может быть заполненной, потому что в этом случае, по определению, она была бы валентной зоной). Под влиянием внешнего электрического поля электроны зоны проводимости могут переходить на другие уровни той же зоны, так как расстояние между различными уровнями одной и той же зоны мало. При этих переходах образуется преимущественное направление ориентации импульсов электронов, что соответствует появлению электрического тока. Следовательно, соответствующий кристалл – проводник. В терминах зонной теории можно сказать, что

проводниками являются кристаллы, у которых в зоне проводимости имеются электроны.

Резюмируя, заключаем, что диэлектрики и проводники отличаются не тем, что в одних из них электроны не могут двигаться, а в других могут, как это предполагалось в классической теории. Электроны с одинаковым успехом могут двигаться как в диэлектриках, так и в проводниках. Различие между диэлектриками и проводниками состоит в характере заполнения зон, благодаря чему в од-

них случаях перераспределение импульсов электронов невозможно, а в других – возможно.

Рассмотрим кристаллическую решетку натрия, зоны которой изображены на рис. 102. Валентной зоной является $2P$-зона. На уровне $3S$ у натрия имеется один электрон. В $3S$-зоне кристалла натрия может быть $3N$ электронов, если N – число атомов натрия в кристалле. Однако число электронов в этой зоне равно N. Следовательно, это зона проводимости. Она заполнена лишь наполовину, и кристалл натрия является проводником.

При анализе электрических свойств кристаллов следует учитывать возможность «перекрытия» зон. Например, у щелочных металлов на внешнем S-уровне имеется два валентных электрона. Тогда самая внешняя S-зона полностью заполнена. Значит, щелочные металлы с полностью заполненным S-уровнем их атомов должны быть диэлектриками, что противоречит эксперименту. Разгадка противоречия заключается в явлении перекрытия зон. На рис. 103 изображены схема уровней атома бериллия и схема зон кристалла бериллия. Оказывается, $2S$-зона и $2P$-зона кристалла бериллия перекрываются, образуя одну зону, на которой может находиться $2N + 6N = 8N$ электронов Фактически же в этой зоне имеется $2N$ электронов на уровнях $2S$-зоны. Таким образом, благодаря перекрытию зон создалась ситуация, характерная для проводников: самая верхняя зона частично заполнена. Поэтому бериллий и другие щелочно-земельные металлы являются проводниками, а не диэлектриками.

Тепловое движение атомов проводника препятствует ориентирующему действию внешнего электрического поля. Следовательно, при прочих равных условиях сила электрического тока должна уменьшаться с увеличением температуры проводника. Это означает, что электропроводимость проводника с ростом температуры уменьшается, что характерно для проводников. Электропроводимость идеальных диэлектриков в не очень сильных полях должна быть очень близка к нулю. Можно сказать, что что электропроводимость диэлектриков равна практически нулю, помня при этом условность такого утверждения. В действительности их проводимость порядка $10^{-12} - 10^{-20}$ См/м.

Естественные полупроводники. *Полупроводниками* называются кристаллы, электропроводимость которых лежит между электропроводимостью проводников и диэлектриков и имеет совершенно другую, чем у обычных проводников, зависимость от температуры.

Представим себе, что энергетический интервал между дном зоны про-

---

** **Диэлектриками являются кристаллы, у которых отсутствуют электроны в зоне проводимости**
Проводниками являются кристаллы, у которых в зоне проводимости имеются электроны
Естественными полулроводниками являются диэлектрики, у которых в зоне проводимости имеется некоторое количество электронов проводимости, перешедших туда из валентной зоны в результате теллового движения электронов В валентной зоне при этом образуются «дырки»
Примесные полулроводники являются диэлектриками, у которых в результате введения соответствующих примесных атомов возникают локальные (примесные) уровни энергии, находящиеся между валентной зоной и зоной проводимости Если с локального уровня под влиянием теллового движения электроны переходят в зону проводимости, то образуется примесный полупроводник с n-проводимостью, а если электроны переходят из валентной зоны на локальные уровни, то образуется примесный полулроводник с p-проводимостью

водимости (ЗП) и верхом валентной зоны (ВЗ) невелик (рис. 104). Пусть в зоне проводимости электроны отсутствуют. Соответствующий кристалл должен быть диэлектриком.

Однако из-за малости энергетического интервала между зонами часть электронов под влиянием теплового движения в результате перераспределения энергии может быть переведена из валентной зоны в зону проводимости. В результате этого создается ситуация, когда кристалл ведет себя как проводник. Проводники, у которых электропроводимость определяется этим механизмом, называются естественными полупроводниками (например, германий, кремний)

Ясно, что электропроводимость естественного полупроводника тем больше, чем больше электронов переведено под влиянием теплового движения в зону проводимости. Но это число растет с температурой. Следовательно, электропроводимость естественных полупроводников также возрастает с температурой и заключена в интервале $10^4 - 10^{-7}$ См/м между проводимостью хороших проводников ($\approx 10^7$ См/м) и проводимостью диэлектриков ($\approx 10^{-12} + 10^{-20}$ См/м). Таким образом, естественные полупроводники отличаются от диэлектриков более узкой запрещенной зоной. У диэлектриков ширина запрещенной зоны составляет несколько электрон-вольт, а у полупроводников – около 1 эВ. Например, у кремния и германия ширина запрещенных зон равна соответственно 1,1 и 0,75 эВ.

Следует отметить, что не только электроны, переведенные в зону проводимости, обусловливают электропроводимость естественных полупроводников В результате перехода части электронов из валентной зоны в зону проводимости соответствующие места в валентной зоне освобождаются – образуются *дырки*. Благодаря их наличию электроны могут перераспределять свои импульсы в пределах валентной зоны. Поэтому при наличии внешнего электрического поля возникает асимметрия распределения импульсов электронов в валентной зоне, т. е. электрический ток. Перераспределение электронов в валентной зоне сопровождается соответствующим перераспределением дырок Дырка ведет себя как положительно заряженная частица. Возникающую в результате перераспределения дырок проводимость называют *дырочной*.

Естественные полупроводники наряду с обычной (электронной) проводимостью обладают также и дырочной проводимостью

Примесные полупроводники. В реальной решетке кристалла всегда имеются дефекты, приводящие к нарушению идеальной периодичности. Можно отметить три главных вида дефектов:

а) отсутствие ионов или атомов в некоторых узлах решетки;

б) наличие лишних атомов между узлами решетки;

в) некоторые узлы решетки заняты не атомами основного вещества, а атомами другого вещества (примеси).

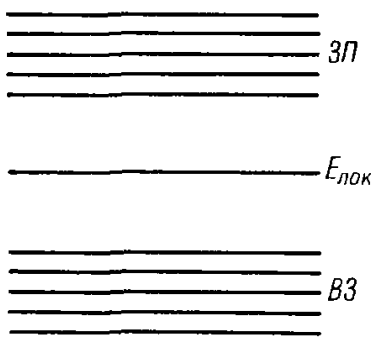
Благодаря наличию дефектов кристаллической решетки пространственная периодичность распределения потенциала будет нарушена вблизи каждого дефекта, вследствие чего изменяется состояние электронов. Как показывает более строгий расчет, при наличии дефектов может быть два типа решений уравнения Шредингера:

1) аналогичные решениям в отсутствие дефектов, с отличными от нуля импульсами. Энергии, связанные с этими решениями, группируются в зоны для идеального кристалла.

Соответствующие состояния электронов называются *зонными состояниями,*

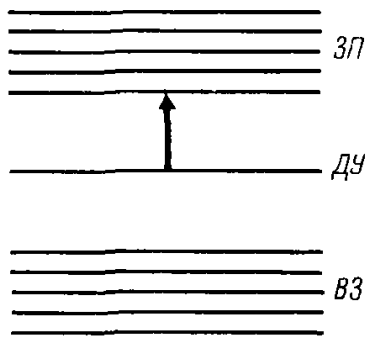
2) отличные от нуля только в области, близкой к соответствующему дефекту. В этом случае распределение электронов локализовано вблизи дефекта в очень малой области пространства. Такого рода распределение соответствует стоячим волнам. Соответствующие электроны не в состоянии покинуть область своей локализации и движутся в очень малой ограниченной области пространства. Такого рода состояния называются локальными.

Как показывают расчеты, уровни энергии локальных состояний лежат в области запрещенных для идеального кристалла значений энергии, т е между энергетическими зонами идеального кристалла (рис. 105) Эти уровни энергии называются *локальными* Число локальных уровней равно числу дефектов кристалла Общее же число состояний при этом не изменяется, т е сумма числа зонных и локальных состояний равна числу состояний идеального кристалла Поэтому локальные состояния как бы отщепляются от какой-либо зоны



105

Локальные уровни в полупроводнике



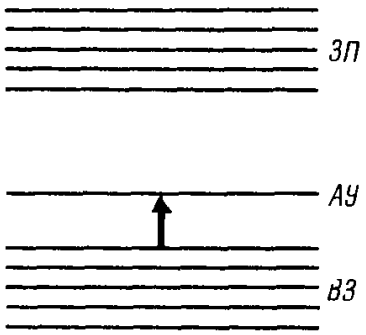
106

Донорные уровни

В зависимости от того, от какой зоны отщепляются локальные уровни, они могут быть либо занятыми электронами, либо свободными. Однако в обоих случаях эти локальные уровни могут обусловить возникновение электропроводимости.

Пусть локальные уровни отщепились от валентной зоны вместе с соответствующими электронами и находятся между валентной зоной и зоной проводимости. Энергетические расстояния между дном зоны проводимости и локальными уровнями меньше, чем расстояние между дном зоны проводимости и верхом валентной зоны Такие локальные уровни называются *донорными* (ДУ) (рис. 106). Следовательно, электронам легче перейти из локальной зоны в зону проводимости. Если такой переход осуществляется, в зоне проводимости появляются электроны и соответствующий кристалл ведет себя как полупроводник: его электропроводимость не очень велика, и она увеличивается с температурой.

Если локальные уровни отщепились от пустой зоны проводимости диэлектрика, то они свободны (рис. 107). Однако расстояние между локальными и верхними уровнями валентной зоны меньше, чем расстояние между нижними уровнями зоны проводимости и верхними уровнями валентной зоны. Такие локальные уров-



107

Акцепторные уровни

ни называются *акцепторными* (АУ) Следовательно, возможны переходы электронов из валентной зоны на локальные уровни. Если это происходит, то в валентной зоне возникают дырки. Эти дырки обусловливают проводимость кристалла за счет перераспределения импульсов электронов (и дырок) в валентной зоне. Соответствующий кристалл обладает дырочной проводимостью.

Электронные полупроводники, в которых ток осуществляется преимущественно электронами зоны проводимости, называются *n*-полупроводниками (*n* – первая буква слова *negativ* – отрицательный). Электронные полупроводники, в которых ток осуществляется преимущественно как бы движением дырок в валентной зоне, ведущих себя как положительно заряженные частицы, называются *p*-полупроводниками (*p* – первая буква слова *positiv* – положительный). Слово *преимущественно* в этих выражениях означает, что обычно электрический ток обусловливается одновременно движением электронов в зоне проводимости и движением дырок в валентной зоне. Заметим, что и в валентной зоне в действительности движутся электроны, но результат этого движения удобнее представить в виде движения дырок. Почему удобнее, будет ясно из дальнейшего.

67. Переход металл - металл

Рассматриваются физические явления на переходе металл металл и даются оценки количественных соотношений между характеризующими переход физическими величинами

Энергия Ферми. В основном состоянии твердое тело должно обладать минимальной энергией. Поскольку электроны подчиняются принципу Паули и в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, заключаем, что при температуре 0 К должны быть заполнены без промежутков все квантовые состояния электронов начиная от уровня с наименьшей энергией Из-за конечного числа электронов имеется конечный (верхний) заполненный уровень с наибольшей энергией, а последующие более высокие уровни свободны. Следовательно, при 0 К существует резкая граница между областью заполненных уровней и областью свободных уровней.

При отличной от 0 К температуре эта граница размывается, поскольку в результате теплового движения энергия у некоторых электронов оказывается больше граничной энергии при 0 К, а у некоторых – меньше. В результате станут заполненными некоторые уровни энергии, которые при 0 К были свободными, и станут свободными некоторые уровни энергии, которые при 0 К были заполненными. Таким образом, возникает переходная область от полностью заполненных уровней энергии к полностью свободным. Ширина этой области имеет порядок kT, где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Распределение электронов по энер-

гиям характеризуется *функцией Ферми – Дирака*:

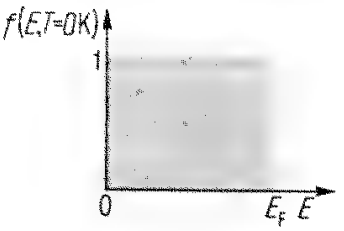
$$f(E, T) = \{1 + \exp[(E - E_F)/(kT)]\}^{-1}, \quad (67\,1)$$

где E – энергия электрона, E_F – энергия Ферми, зависящая от температуры. Из (67.1) видно, что энергия Ферми – энергия, при которой функция Ферми – Дирака равна $^1/_2$

Функция Ферми – Дирака показывает, сколько в среднем приходится электронов на одно квантовое состояние с энергией E. В случае вырожденных состояний энергией E обладают несколько или даже очень много квантовых состояний. Функция Ферми – Дирака описывает среднее число электронов, приходящееся на каждое из этих состояний, а среднее число электронов, обладающих энергией E, равно значению функции $f(E, T)$, умноженному на число квантовых состояний, принадлежащих вырожденному уровню энергии E.

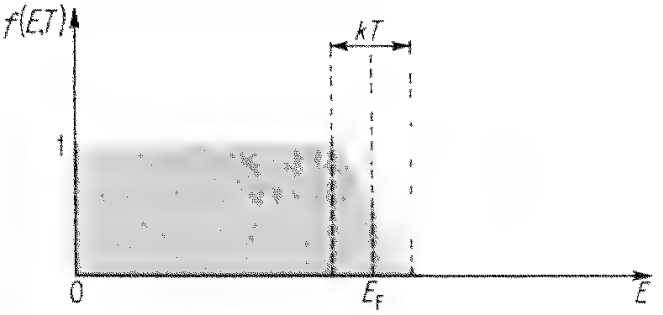
При $E < E_F$, $T \to 0$ К имеем $\exp[(E - E_F)/(kT)] \to 0$ и, следовательно, $f(E, T \to 0\text{ К}) \to 1$, т. е. в каждом квантовом состоянии с энергией меньше E_F при $T = 0$ К находится по одной частице. При $E > E_F$, $T \to 0$ К имеем $\exp[(E - E_F)/(kT)] \to \infty$ и, следовательно, $f(E, T \to 0\text{ К}) \to 0$, т. е. квантовые состояния с энергией $E > E_F$ свободны (в этих состояниях нет ни одного электрона). Распределение Ферми – Дирака показано на рис. 108, 109. При комнатных температурах $kT \sim 10^{-3}$ эВ и переходная область в распределении Ферми – Дирака очень мала. Поэтому при рассмотрении многих вопросов распределения Ферми – Дирака при комнатных температурах можно считать практически совпадающим с распределением при 0 К.

Для металлов понятие энергии Ферми имеет очень наглядный смысл:



108

Распределение Ферми – Дирака при $T = 0$ К



109

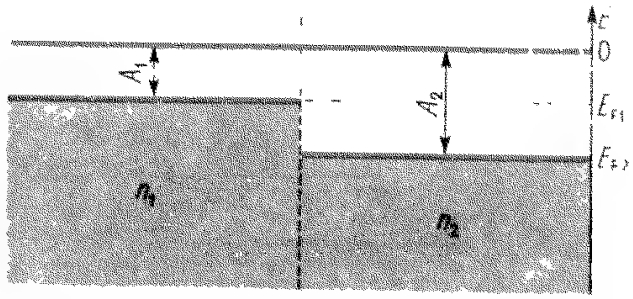
Распределение Ферми – Дирака при $T \neq 0$ К

энергия Ферми является максимальной энергией электрона в зоне проводимости при $T = 0$ К

Это утверждение является точным при $T = 0$ К и достаточно точным для температур, когда *размывание* распределения Ферми – Дирака мало (для большинства металлов это утверждение справедливо вплоть до температур плавления и выше).

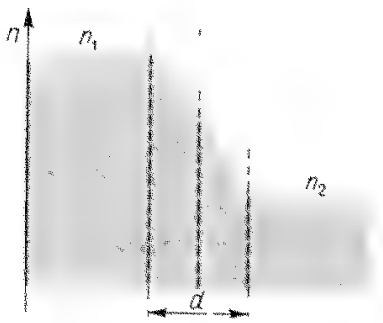
Для диэлектриков энергия Ферми приходится на запрещенную зону между валентной зоной и зоной проводимости. Электрон не может обладать такой энергией, т. е. энергия Ферми не соответствует энергии какого-либо реального электрона в диэлектрике. Аналогичное утверждение справедливо и для энергии Ферми в полупроводнике

Однако это обстоятельство ни в каком смысле не уменьшает значения энергии Ферми для описания статистических свойств электронов в ди-



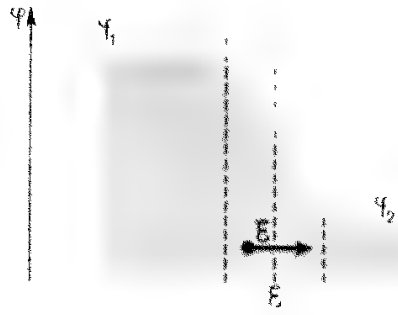
110

Положение уровней энергии Ферми на границе между различными металлами до образования перехода



111

Изменение концентрации свободных электронов на переходе



112

Изменение потенциала и напряженности электрического поля на переходе

электриках и полупроводниках в соответствии с формулой (67 1).

Переходы и контакты. Весьма интересные и важные явления возникают в области перехода между частями твердого тела с различными электрическими свойствами. Например, два различных металла можно соединить сваркой в единое тело. Область, в которой эти металлы соединены, называется *переходом металл–металл.* При соприкосновении поверхностей двух различных металлов образуется область соприкосновения, которая называется *контактом.* Явления в контактах и переходах совершенно различны и их не следует путать. Для твердотельной электроники наиболее важное значение имеют переходы.

Возникновение разности потенциалов на переходе металл–металл. Нормируя энергию электронов на нуль на бесконечности, замечаем, что энергия Ферми равна работе выхода A (см. § 1), взятой с отрицательным знаком:

$$E_F = -A \qquad (67\ 2)$$

Как энергия Ферми, так и все другие энергии электрона в связанных состояниях внутри металла отрицательны. Относительные положения энергетических спектров двух различных изолированных металлов, до того как они соединены и образовали переход, показаны на рис. 110. Видно, что работа выхода уменьшается с увеличением энергии Ферми.

Для понимания явлений в переходе металл–металл необходимо принять во внимание, что энергия Ферми зависит от концентрации свободных электронов в зоне проводимости – чем больше концентрация, тем больше энергия Ферми. Это означает, что при образовании перехода на границе металл–металл концентрация газа свободных электронов по разные сто-

роны границы различна – она больше со стороны металла *1* с большей энергией Ферми (рис. 110).

Такое состояние не может быть равновесным, и электроны начнут диффундировать со стороны металла с большей концентрацией свободных электронов в сторону металла с меньшей концентрацией. В результате этого концентрация электронов в некоторой области вблизи границы со стороны металла с большей энергией Ферми уменьшается и эта область заряжается положительно, а с другой стороны границы концентрация электронов увеличивается и эта область заряжается отрицательно. Благодаря возникновению зарядов по разные стороны границы образуется электрическое поле, напряженность которого направлена со стороны металла с большей энергией Ферми в сторону металла с меньшей энергией Ферми. Сила, действующая со стороны этого поля на электроны, направлена против диффундирующего потока электронов и создает упорядоченное движение электронов в противоположном диффузии направлении, т. е. электрический ток. Когда диффузионный поток электронов и электрический ток электронов уравновесят друг друга, наступает стационарное состояние. Изменение концентрации электронов от n_1 до n_2 происходит в некоторой области d вблизи границы между металлами, которая и называется *переходом* (рис. 111).

В процессе образования перехода энергии Ферми в металлах изменяются. Металл с большей энергией Ферми заряжается положительно, и, следовательно, работа выхода из этого металла увеличивается. В состоянии равновесия энергии Ферми в обоих металлах становятся равными.

Это утверждение является почти очевидным, если принять во внимание требования принципа детального равновесия. Электрические потенциалы по разные стороны перехода становятся различными, а в переходе возникает электрическое поле (рис. 111). Уравнивание энергий Ферми является важнейшим фактором, определяющим характер процессов на переходе.

Расчет разности потенциалов. С достаточной точностью можно рассматривать свободные электроны в переходе как газ. Поскольку там достаточно много свободных уровней энергии, можно воспользоваться распределением Больцмана. Обозначим разность потенциалов $\Delta U_{12} = \varphi_2 - \varphi_1$ (на рис. 112 эта величина отрицательна), заряд электрона $q = -e$. Запишем распределение Больцмана в виде

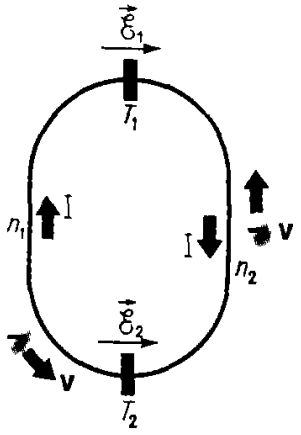
$$n_2 = n_1 \exp[-q\Delta U_{12}/(kT)] = \\ = n_1 \exp[e\Delta U_{12}/(kT)] \qquad (67\,3)$$

Тогда

$$\Delta U_{12} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \qquad (67\,4)$$

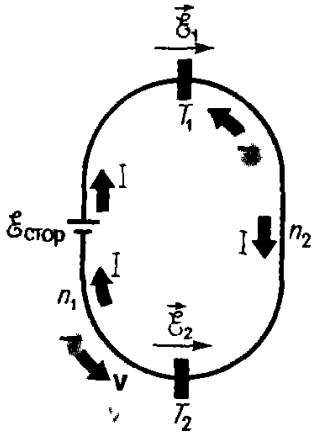
Эта формула дает лишь грубую оценку разности потенциалов не только потому, что электронный газ более строго следует описывать с помощью распределения Ферми – Дирака, но и потому, что концентрация свободных электронов зависит от температуры.

** Энергия Ферми определяется как энергия, при которой функция Ферми Дирака равна 1 2
У металлов энергия Ферми является максимальной энергией электрона в зоне проводимости при $T = 0$ K
У диэлектриков (и полулроводников) энергия Ферми приходится на запрещенную зону между валентной и зоной проводимости, т е энергия Ферми не соответствует энергии какого-либо реального электрона
В состоянии равновесия энергии Ферми в металлах ло разные стороны перехода металл металл становятся равными друг другу



113

Возникновение сторонней термоэлектродвижущей силы и тока в замкнутом коитуре



114

К объяснению механизма осуществления явления Пельтье

Однако для качественного рассмотрения явления формула (67.4) вполне пригодна. При комнатной температуре $kT/e \approx 0{,}025$ эВ.

В обычных условиях в металлах концентрация свободных электронов имеет порядок 10^{28} электронов/м^3. Из (67.4) можно заключить, что по порядку величины $\Delta U \sim 10^{-5}$ В/К, т. е. при комнатной температуре возникающая на переходе разность потенциалов имеет порядок тысячных долей вольта.

Термоэлектричество. Возникающая на переходе разность потенциалов действует как сторонняя электродвижущая сила. Рассмотрим замкнутую цепь, состоящую из двух различных проводников, переходы между которыми поддерживаются при температурах T_1 и T_2 (рис. 113). Разности потенциалов на переходах равны

$$\Delta U_{12}^{(1)} = \frac{kT_1}{e}\ln\frac{n_2}{n_1}, \qquad \Delta U_{21}^{(2)} = \frac{kT_2}{e}\ln\frac{n_1}{n_2} \tag{67 5}$$

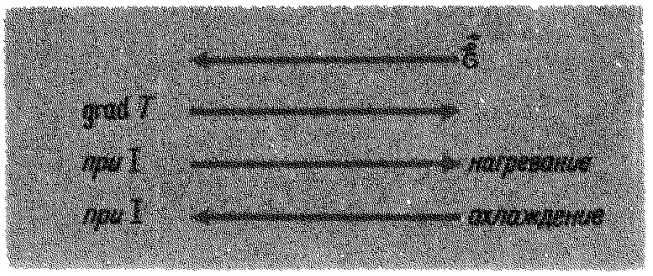
(индексы сверху обозначают номера переходов). Сторонняя электродвижущая сила в замкнутом контуре, равная сумме электродвижущих сил в переходах, на основании (67.5) может быть записана в виде

$$\Delta U = \Delta U_{12}^{(1)} + \Delta U_{21}^{(2)} = (T_1 - T_2)\frac{k}{e}\ln\frac{n_2}{n_1}, \tag{67.6}$$

где за положительное направление контура выбран обход по часовой стрелке. Из (67.6) видно, что при $T_2 \neq T_1$ электродвижущая сила в замкнутом контуре $\Delta U \neq 0$. Следовательно, в контуре возникает электрический ток, называемый *термоэлектрическим*. При $T_1 = T_2$ сторонние термоэлектродвижущие силы на переходах в замкнутом контуре действуют навстречу друг другу и взаимно компенсируются. При $T_1 \neq T_2$ такой компенсации не происходит и в контуре действует электродвижущая сила ΔU [см. (67 6)].

Одним из самых распространенных применений термоэлектричества являются приборы для измерения температуры. Если в цепи (рис. 113) измерить силу термотока и известны все характеристики цепи и переходов, то по температуре одного из перехо-

дов можно определить температуру другого. Приборы для измерения температур, основанные на таком принципе, называются *термопарами.* В других случаях это явление используется для генерации термоэлектрического тока. Такие приборы называются *термоэлементами.* КПД таких приборов чрезвычайно низок. Однако термопары на полупроводниках обладают значительно большим КПД и в определенных целях используются для генерации электрического тока.



115

К объяснению эффекта Томсона в металлах

Эффект Пельтье. Пельтье (1785–1845) обнаружил (1834), что
при прохождении тока через переход последний либо нагревается, либо охлаждается в зависимости от направления тока. Если ток имеет направление, совпадающее с направлением термотока при нагревании перехода, то он охлаждает переход, а при противоположном направлении – нагревает

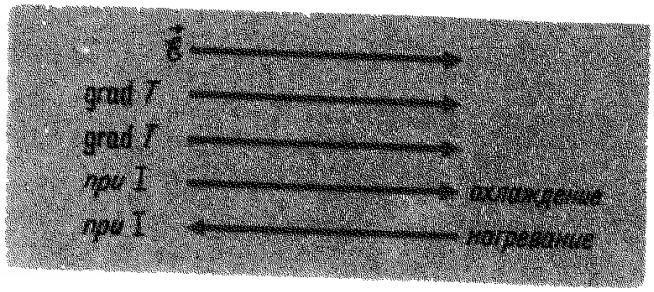
Необходимость существования эффекта Пельтье вытекает из следующих соображений. При равенстве температур спаев в замкнутой цепи (рис. 113) термоток отсутствует. При нагревании перехода *1* возникает термоток в направлении, показанном на рис. 113. Этот термоток в цепи совершает работу, например, на выделение джоулевой теплоты. Если осуществляется стационарный режим, то подводимая к этому переходу теплота при неизменной температуре превращается в другие формы энергии в цепи тока. Это означает, что проходящий через переход ток уносит из перехода энергию, сообщаемую ему в форме теплоты, т. е. охлаждает переход. Так доказывается необходимость существования эффекта Пельтье и правило, определяющее зависимость эффекта нагревания или охлаждения перехода в зависимости от направления электрического тока. Например, если в замкнутую цепь (рис. 114) с двумя переходами, находящимися при одинаковой температуре $T_1 = T_2$, включить источник сторонних ЭДС $\mathscr{E}^{\text{стор}}$, то возникающий в цепи электрический ток уносит из перехода с температурой T_1 энергию в форме теплоты и охлаждает этот переход. Переход, имеющий температуру T_2, нагревается.

Эффект Пельтье используется в охлаждающих устройствах и некоторых электронных приборах.

Эффект Томсона. Если в однородном проводнике имеется градиент температуры, то он уже не является однородной термодинамической системой и должен вести себя как система переходов между физическими однородными участками. Это означает, что
при прохождении тока по такому проводнику должно происходить выделение или поглощение теплоты Пельтье.

Этот эффект получил название *эффекта Томсона.*

При наличии градиента температур вдоль проводника (рис. 115) должен возникать в противоположном направлении градиент концентрации свободных электронов, поскольку для равновесия по давлению концентрация более нагретого электронного га-



116

Эффект Томсона в p-полупроводниках

за должна быть меньше. А это означает, что в проводнике возникает электрическое поле, напряженность которого совпадает по направлению с градиентом концентрации электронов. Отсюда в соответствии с механизмом возникновения эффекта Пельтье заключаем, что при прохождении тока в направлении градиента температур происходит охлаждение проводника, а при противоположно направленном токе – нагревание.

В полупроводниках с дырочной проводимостью эффект Томсона имеет другой знак и протекает так, как показано на рис. 116. Это нетрудно видеть, если учесть характер движения дырок (см. § 68).

68. Полупроводники

Рассматриваются основные электронные явления в полупроводниках и дается их простейшее количественное описание

Примесные уровни. Наиболее важными естественными полупроводниками являются кремний и германий, атомы которых принадлежат к четвертой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Они имеют четыре электрона в наполовину заполненной внешней оболочке в s- и p-состояниях. В твердом состоянии эти четыре электрона связываются ковалентно с четырьмя соседними атомами, в результате чего образуется полностью заполненная валентная зона, т. е. при 0 К кремний и германий являются диэлектриками. Однако ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости у них невелика: у кремния – 1,1 эВ, у германия – 0,75 эВ. Благодаря этому уже при сравнительно невысоких температурах значительное число электронов из валентной зоны переходит в зону проводимости и кремний с германием становятся естественными полупроводниками.

Электронные свойства естественного полупроводника коренным образом меняются при введении в него примесей атомов другого элемента Процесс введения примесей называется легированием.

Известны многие способы легирования, на описании которых здесь нет возможности останавливаться, нам важно лишь понимать физику процессов, происходящих в веществе в результате легирования.

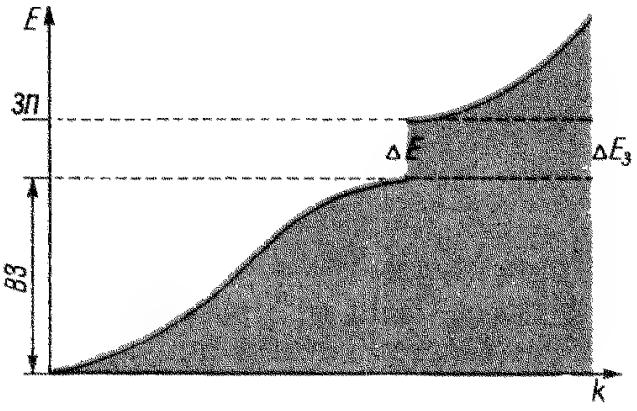
Пятивалентные атомы, введенные в естественный четырехвалентный полупроводник в качестве примесей, берут на себя четыре ковалентные связи с соседними атомами естественного полупроводника, а пятый электрон пятивалентного атома оказывается сравнительно слабо связанным. Этот электрон продолжает принадлежать своему атому, но его энергия связи с ним очень мала, а радиус орбиты велик по сравнению со значениями этих величин для свободного атома. Это обстоятельство обусловливается тем, что электрон в атоме движется как бы в среде, диэлектрическая постоянная которой равна диэлектрической постоянной естественного полупроводника. Относительная диэлектрическая постоянная $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ у крем-

ния и германия равна соответственно 12 и 16. Кроме того, надо принять во внимание, что электрон динамически ведет себя так, как будто он обладает не реальной массой m_e, а эффективной массой m^* (см. ниже). Из уравнения Шредингера, записанного при этих условиях для водородоподобного атома, следует, что энергия электронных уровней равна энергиям уровней атома водорода, умноженным на $m^*/(m_e\varepsilon_r^2)$, а радиусы орбит равны соответствующим радиусам орбит электрона в атоме водорода, умноженным на $m_e\varepsilon_r/m^*$ (m_e – масса электрона). Так как в атоме водорода энергии связи имеют порядок электрон-вольта (на нижнем уровне 13,5 эВ), то энергия ионизации для этого слабосвязанного электрона примесного атома имеет порядок $\sim 10^{-2}$ эВ.

Малая энергия ионизации означает, что уже при температуре значительно ниже комнатной пятивалентные атомы примеси ионизуются и отдают свой электрон в зону проводимости, а при комнатной температуре практически все атомы пятивалентной примеси оказываются полностью ионизованными. Подавляющее число электронов в зоне проводимости при комнатной температуре образуется за счет пятого электрона примесных атомов. Число же электронов в зоне проводимости в результате переходов из валентной зоны, обусловливающих естественную проводимость полупроводника, очень мало по сравнению с числом электронов от примесных атомов. Поэтому примесная электронная проводимость оказывается доминирующей по сравнению с естественной, а дырочная проводимость пренебрежимо мала. Пятивалентные атомы примеси в описанной ситуации называются *донорными*. Примесные энергетические уровни пятого электрона узкие и расположены в запрещенной зоне близко к нижнему краю зоны проводимости, поскольку энергия ионизации имеет порядок 10^{-2} эВ. Для полупроводников IV группы периодической системы элементов к наиболее важным донорным примесям относятся элементы V группы: фосфор, мышьяк, сурьма и висмут.

Если в естественный полупроводник IV группы ввести в качестве примеси трехвалентные атомы из III группы элементов, то для осуществления ковалентной связи с четырехвалентным окружением этим атомам не хватает по одному электрону. Недостающие электроны они заимствуют у соседних атомов с затратой небольшой энергии порядка 10^{-2} эВ. В результате в валентной зоне возникает дырка, которая и обусловливает дырочную проводимость полупроводника. Поскольку энергия ионизации основных атомов для образования дырки мала ($\sim 10^{-2}$ эВ), при комнатной температуре на каждый атом примеси приходится по одной дырке. Естественная дырочная и электронная проводимости при этом, как и в случае донорных примесей, малы. Поэтому доминирующей будет дырочная проводимость. Трехвалентные атомы примеси называются *акцепторными*. Акцепторные энергетические уровни лежат в запрещенной зоне весьма близко к ее верхнему краю. Для полупроводников IV группы периодической системы элементов наиболее важными акцепторными примесями являются элементы III группы – галлий, индий, таллий.

При наличии примесей обоих типов в примерно равных концентрациях наблюдается стремление к взаимной нейтрализации эффектов, т. е. к заполнению акцепторных уровней электронами с донорных уровней, в



117

Энергетический спектр полупроводника

результате чего примесные проводимости обоих типов ликвидируются. Это явление называется *компенсацией* Следует также отметить, что при очень больших концентрациях примесных атомов наблюдается расщепление примесных уровней, в результате которого они могут перекрыть границы соответствующих энергетических зон.

Скорость электронов. Проводимость в полупроводнике обусловлена движением электронов в валентной зоне и зоне проводимости. Энергетический спектр для этих зон представлен на рис. 117. Для удобства энергия на рис. 117 нормирована на нуль не на бесконечности, как, например, на рис. 110, а на дне валентной зоны. На рис. 117 ширина запрещенной зоны обозначена ΔE_3.

Скорость электрона определяется формулой (8.19). На рис. 117 видно, что $v = \hbar^{-1} \mathrm{d}E/\mathrm{d}k$ при удалении от дна валентной зоны сначала возрастает, но затем начинает убывать, хотя энергия электрона продолжает возрастать. Это связано с тем, что E является полной энергией, равной сумме кинетической и потенциальной энергий. Следовательно, при приближении к верхней границе валентной зоны главную роль играет потенциальная энергия, а кинетическая энергия и скорость электронов существенно уменьшаются. Это имеет важное значение, потому что именно скорость электрона непосредственно влияет на силу электрического тока.

В зоне проводимости, особенно вблизи ее дна, электронный спектр близок к спектру свободных электронов. Энергия электронов в кристаллах и волновая функция являются многозначными функциями волнового числа (см. § 66). Это позволяет смещать спектр по волновому числу по определенным правилам. Условливаются, что волновое число должно всегда находиться в первой зоне Бриллюэна. Не вдаваясь в подробности определения этой зоны, заметим лишь, что такое условие требует для характеристики энергии и волновой функции использовать значения волнового числа, лежащие в интервале от нуля до некоторого максимального. Этот интервал различен по разным направлениям. Такой способ классификации электронных состояний в кристалле называется *схемой приведенных зон.* В ситуации, изображенной на рис. 117, это позволяет поместить начало кривой $E = E(k)$ зоны проводимости на одну вертикаль с началом кривой $E = E(k)$ валентной зоны. Тогда становится очевидным, что зависимость $E = E(k)$ в зоне проводимости действительно близка к соответствующей зависимости для свободного электрона. Однако рассмотрение скорости электрона одинаково удобно провести и без схемы приведенных зон, потому что ход производной $\mathrm{d}E/\mathrm{d}k$ не зависит от смещения спектра по оси k.

Ускорение электронов. Для определения ускорения электронов надо

скорость электрона продифференцировать по времени:

$$\frac{dv}{dt} = \hbar^{-1}\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{dk}\right) = \hbar^{-1}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt} \qquad (68\,1)$$

Принимая во внимание закон сохранения энергии, можно написать

$$vF = \frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt}, \qquad (68\,2)$$

где vF – мощность. Отсюда следует, что

$$F = \hbar dk/dt, \qquad (68.3)$$

и равенство (68.1) может быть представлено в виде

$$\left(\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}\right)\frac{dv}{dt} = F \qquad (68\,4)$$

Эффективная масса. Равенство (68.4) является уравнением Ньютона в поле силы F для точечной частицы с массой

$$m^* = \hbar^2/(d^2E/dk^2), \qquad (68.5)$$

называемой *эффективной массой*.

На рис. 117 видно, что вблизи верхнего края валентной зоны $d^2E/dk^2 < 0$ и, следовательно, эффективная масса отрицательна. Это означает, что сила, которая ускоряет свободный электрон, будет замедлять электрон вблизи верхнего края валентной зоны. Импульс электрона при этом передается решетке.

Дырки. В полностью заполненной валентной зоне с n электронами в каждом из двух противоположных направлений движется одинаковое число электронов с каждой из одинаковых, но противоположно направленных скоростей. Полная сила тока, обусловленная движением электронов, равна нулю. Обозначим: q – заряд электрона (отрицательная величина); v_m – скорость электрона (алгебраическая величина, имеющая положительное значение при совпадении скорости с направлением, принятым за положительное, и отрицательное значение – при противоположном направлении скорости). Условие равенства нулю полного тока в валентной зоне записывается в виде

$$q\sum_{m=1}^{n} v_m = 0. \qquad (68\,6)$$

При удалении из валентной зоны электрона со скоростью v_t в ней возникает электрический ток

$$I = q\sum_{\substack{m\neq t\\ m=1}}^{n} v_m \qquad (68\,7)$$

Переписав условие (68.6) в виде

$$q\sum_{\substack{m\neq t\\ m=1}}^{n} v_m + qv_t = 0, \qquad (68\,8)$$

заключаем, что сила тока (68.7) в валентной зоне в результате возникновения дырки может быть представлена в виде

$$I = (-q)v_t \qquad (68\,9)$$

Это означает, что ток в валентной зоне, возникающий в результате удаления из нее электрона, который движется со скоростью v_t, эквивалентен току положительного заряда ($-q = e$), движущегося в том же направлении и с той же скоростью, какую имел удаленный электрон (а не с противоположно направленной скоростью). Это позволяет утверждать, что ток в валентной зоне порождается положительным зарядом дырки, а движется этот заряд в том же направлении и с той же скоростью, что и электрон, на месте которого в валентной зоне образовалась дырка.

Для определения эффективной массы дырки возьмем в соотношении (68.2) силу $F = q\mathscr{E}$, где $\mathscr{E}$ – напряжен-

ность электрического поля, и запишем соотношение (68.4) в виде

$$\left(\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}\right)\frac{dv_t}{dt} = q\mathscr{E} \qquad (68\ 10)$$

Умножив обе части уравнения (68 10) на -1, получим силу

$$\left[\frac{\hbar^2}{(-d^2E/dk^2)}\right]\frac{dv_t}{dt} = (-q)\mathscr{E}, \qquad (68.11)$$

действующую в электрическом поле напряженности $\mathscr{E}$ на дырку, принимаемую на положительный заряд (dv_t/dt – ускорение дырки). Равенство (68.11) является уравнением Ньютона для движения дырки во внешнем электрическом поле с напряженностью $\mathscr{E}$. Следовательно, эффективная масса дырки

$$m_д^* = -\hbar^2/(d^2E/dk^2) \qquad (68\ 12)$$

вблизи верхнего края валентной зоны положительна. Благодаря этому дырки можно рассматривать как реальные положительные заряды с положительной эффективной массой и все вопросы дырочной проводимости решать аналогично вопросам электронной проводимости При этом необходимо учитывать, что энергетические зонные диаграммы, которые определяются для энергий отрицательно заряженных электронов, должны быть соответствующим образом переопределены для положительно заряженных дырок. Ясно, что энергия дырки в глубине зоны больше, чем энергия дырки вблизи верхней границы зоны, в противоположность тому, как это происходит с энергией электрона. Поэтому при обсуждении энергии дырок в валентной зоне надо учитывать, что она возрастает при удалении внутрь зоны от ее верхней границы с запрещенной зоной

Подвижность носителей. Ток в полупроводниках определяется как движением электронов, так и движением дырок. Обозначив n_e и $n_д$ концентрацию электронов и дырок, можно полную плотность тока представить в виде

$$j = e(n_д v_д - n_e v_e)\mathscr{E} \ (e > 0), \qquad (68\ 13)$$

где $\mathscr{E}$ – напряженность внешнего электрического поля, под влиянием которого возникает электрический ток с плотностью j; $v_д$ и v_e – средние скорости дрейфа дырок и электронов под влиянием электрического поля, называемые подвижностями электронов и дырок.

Полная плотность тока (68.13) слагается из плотностей тока электронов и дырок:

$$j_e = q_e n_e v_e \mathscr{E}, \qquad (68\ 14а)$$

$$j_д = q_д n_д v_д \mathscr{E}, \qquad (68\ 14б)$$

где $q_e = -e$ и $q_д = e$. *Подвижностью носителей* заряда называется средняя скорость их дрейфа в электрическом поле единичной напряженности.

Равенства (68.14) являются записью закона Ома в дифференциальной форме:

$$j = \gamma\mathscr{E} = (1/\rho)\mathscr{E}, \qquad (68\ 15)$$

где $\gamma = 1/\rho$ – удельная проводимость, ρ – удельное сопротивление, причем γ – арифметическая величина (положительный знак). Сравнение (68.15) с (68.14) показывает, что удельная проводимость связана с подвижностями и концентрациями соотношением

$$\gamma = env, \qquad (68.16)$$

где e и v – модули скорости и заряда соответствующего носителя. Измерив дырочную или электронную проводимость и зная концентрацию соответствующих носителей, можно определить их подвижность. Знак и концентрация носителей определяются по эффекту Холла.

Физические факторы, которые влияют на подвижность носителей, в полупроводниках те же самые, что и в металлах, т.е. рассеяние электронов на колебаниях кристаллической решетки и на атомах примеси. Однако зависимость подвижности носителей от температуры в полупроводниках совершенно другая, чем в металлах. Это обусловлено зависимостью распределения носителей заряда в полупроводниках от температуры уже при их небольших энергиях, в то время как в металлах распределение энергии электронов от температуры из-за большей их средней энергии начинает зависеть от температуры лишь при высоких энергиях В полупроводниках подвижность носителей из-за рассеяния на колебаниях кристаллической решетки с ростом температуры убывает как $T^{-3/2}$, а их подвижность из-за рассеяния на атомах примесей увеличивается пропорционально $T^{3/2}$ В результате этого полная электропроводимость в зависимости от температуры имеет минимум при некоторой температуре. Детали этой зависимости довольно сложны и здесь не приводятся

Проводимость пропорциональна произведению подвижности на концентрацию. Концентрация носителей в полупроводнике растет с увеличением температуры и затем выходит на плато.

Например, у кремния и германия она выходит на плато существенно раньше комнатных температур. Для естественных полупроводников концентрация n- и p-носителей одинакова.

Например, концентрации естественных носителей при комнатной температуре в кремнии и германии составляют соответственно $3 \cdot 10^{16}$ м$^{-3}$ и 10^{19} м$^{-3}$. Отсюда следует, что у кремния уже при концентрации примесных атомов 10^{18} м$^{-3}$ примесная проводимость доминирует над естественной.

Для примесных полупроводников n-типа концентрация p-носителей очень мала, а у полупроводников p-типа очень мала концентрация электронов в зоне проводимости.

Рекомбинация. Электроны в зоне проводимости полупроводника находятся в возбужденном состоянии и, следовательно, имеют конечное время жизни. При встрече они аннигилируют с дырками. Однако вероятность такой рекомбинации очень мала, потому что и электроны, и дырки движутся с большими скоростями и вероятность их нахождения в одном и том же месте пространства в один и тот же момент времени ничтожна. Поэтому главный путь рекомбинации осуществляется посредством захвата электронов (или дырок) примесными атомами. Захваченный электрон (или дырка) удерживается около примесного атома до тех пор, пока не аннигилирует с пролетающей мимо дыркой (или электроном). Этот механизм значительно более эффективен, чем прямая рекомбинация. Тем не менее вероятность рекомбинации посредством захвата также не очень велика и обычно обеспечивает сравнительно большую продолжительность жизни соответствующих носителей. В германии и кремнии продолжительность жизни носителей до рекомбинации имеет порядок 10^{-4} с.

Применение однородных полупроводников. Очень сильная зависимость проводимости полупроводников от температуры делает возможным создание с их помощью очень чувствительных термометров и устройств, с помощью которых можно контролировать силу тока в цепи. Такие прибо-

ры называются *термисторами (терморезисторами)*. Они имеют малые размеры и используются, в частности, в биологии. Термисторы на германии очень чувствительны при низких температурах и используются вплоть до гелиевых температур. Сильная зависимость электропроводимости от давления позволяет создавать тензодатчики, с помощью которых измеряется давление. Под действием излучения, энергия кванта которого больше ширины запрещенной зоны, электроны проходят из валентной зоны в зону проводимости и увеличивается проводимость полупроводника. Это явление называется *фотопроводимостью*. Оно используется для создания фоторезисторов, с помощью которых регистрируется излучение. Если энергия квантов много меньше ширины запрещенной зоны, то посредством охлаждения полупроводника до очень низких температур (вплоть до гелиевых) удается детектировать фотопроводимость, возникающую в результате переходов из донорных или акцепторных уровней, которые соответствуют инфракрасным частотам. Обратные переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону сопровождаются излучением квантов света и могут быть использованы для генерации лазерного излучения (твердотельные лазеры) Если переход электронов в зону проводимости возбуждается светом, то говорят о полупроводниковом лазере с оптической накачкой. Но можно возбуждать переходы электронов в зону проводимости электронным пучком и говорить о лазере с электронной накачкой.

Эффект Холла используется для создания датчиков Холла, с помощью которых с большой точностью измеряются магнитные поля.

69. *p-n*-Переходы и транзисторы

Рассматриваются физические явления в *p-n*-переходах и транзисторах и их использование в некоторых технических устройствах

Возникновение *p-n*-перехода. *p-n*-Переход создается в естественном полупроводнике легированием донорными и акцепторными примесями по разные стороны от границы раздела. Область, легированная донорными примесями, становится *n*-областью с электронной проводимостью, а область с акцепторными примесями становится *p*-областью с дырочной проводимостью.

В *n*-области концентрация электронов больше, а дырок – меньше, чем в *p*-области, а концентрация дырок больше в *p*-области. Поэтому после создания перехода электроны диффундируют из *n*-области в *p*-область, а дырки – в обратном направлении, в результате чего в *n*-области образуется положительный заряд, а в *p*-области – отрицательный (рис 118). Возникающие в результате этого разность потенциалов и электрическое поле стремятся замедлить диффузию электронов и дырок. При некоторой разности потенциалов наступает равновесное состояние. Поскольку заряд электронов отрицателен, увеличение потенциала приводит к уменьшению потенциальной энергии электронов и увеличению потенциальной энергии дырок. Поэтому
в результате роста потенциала *n*-области потенциальная энергия электронов там уменьшается, а в *p*-области увеличивается. Потенциальная энергия дырок изменяется в противоположном смысле (рис 119)

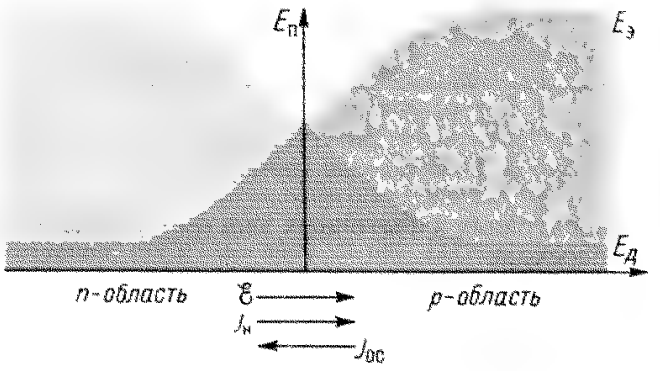
Характер изменения электрического потенциала совпадает с характером изменения потенциальной энергии дырок, т.е. со штриховой кривой на рис. 119.

При указанном на рис. 119 графике потенциальной энергии создается поток электронов из *p*-области в *n*-область и поток дырок в обратном направлении. Иначе говоря, возникший потенциальный барьер противостоит диффузионному напору электронов и дырок с той стороны перехода, где их концентрация больше, т. е. противостоит диффузионному напору электронов со стороны *n*-области и диффузионному напору дырок со стороны *p*-области.

Потенциальный барьер возрастает до такой величины, при которой возникающее на переходе электрическое поле создает такие электрические токи электронов и дырок, которые полностью компенсируют диффузионные потоки соответствующих носителей через переход, в результате чего достигается стационарное состояние В *n*-области электрический ток обусловливается движением электронов, которые там являются основными носителями. В *p*-области основными носителями служат дырки. Следовательно, электрическое поле на переходе создает электрический ток, состоящий из дырок, которые движутся из *n*-области в *p*-область, и из электронов, которые движутся из *p*-области в *n*-область. Образующийся суммарный электрический ток является током неосновных носителей, направленным из *n*-области в *p*-область; его плотность обозначим $j_н$ (рис. 119). Диффузионные потоки электронов и дырок составляют на переходе диффузионный ток основных носителей, направленный из *p*-области в *n*-область; его плотность обозначим j_0. В состоянии равновесия $j_н + j_0 = 0$. Для дальнейшего необходимо принять во внимание, что концентрация неосновных носителей, по определению, много меньше концентрации основных носителей и поэтому сила тока неосновных носителей ограничена.

118

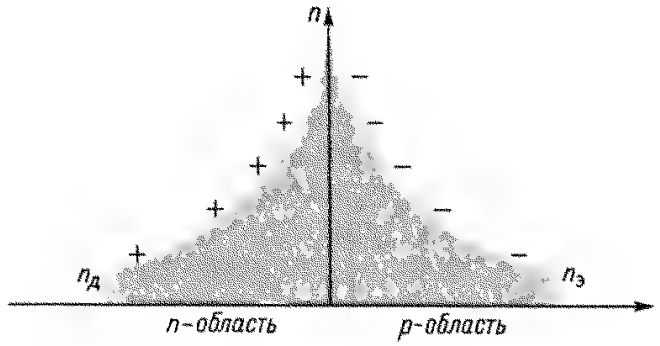
p-n-Переход



119

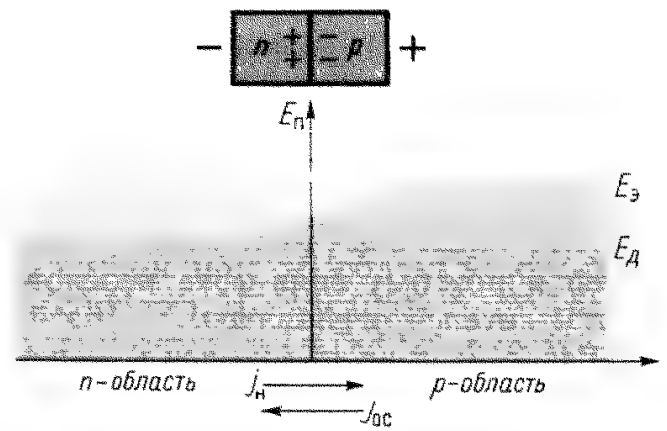
Изменение потенциальной энергии электронов и дырок в области перехода

Распределение электронов и дырок в *p-n*-переходе. Как было отмечено, электроны в зоне проводимости полупроводников и дырки имеют конечное время жизни. Поэтому дырки, проникающие из *p*-области в *n*-область, диффундируют в ней в течение некоторого времени, а затем аннигилируют с электронами. Аналогично ведут себя избыточные электроны, попавшие из *n*-области в *p*-область. Поэтому концентрация избыточных дырок в *n*-области и концентрация избыточных электронов в *p*-области убывают при удалении от границы между *p*- и *n*-областями. Это убывание экспоненциально, что видно из следующих соображений. Из-за независимости вероятности аннигиляции электрона или дырки от истории ее предшествующей диффузии можно написать, что изменение



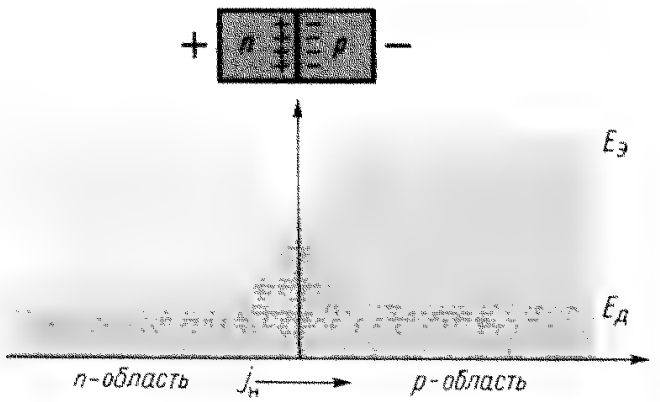
120

Концентрация избыточных электронов и дырок на переходе



121

Внешняя разность потенциалов приложена так, что со стороны *n*-области потенциал отрицателен



122

Внешняя разность потенциалов приложена так, что со стороны *n*-области потенциал положителен

концентрации dn электронов или дырок в результате аннигиляции в течение времени dt должно быть пропорционально этому промежутку времени и концентрации:

$$dn = -(1/\tau)n dt, \qquad (69\ 1а)$$

где $1/\tau$ характеризует вероятность аннигиляции. Отсюда получаем

$$n = n_0 e^{-t/\tau}, \qquad (69\ 1б)$$

т. е. экспоненциальное уменьшение концентрации со временем (рис. 120). С помощью понятия средней скорости диффузии отсюда сразу получается экспоненциальная зависимость концентрации от расстояния до границы раздела между *p*- и *n*-областями. Вообще говоря, τ в (69.1а) может несколько различаться для электронов и дырок. Аналогично несколько различается и скорость спадания концентрации электронов и дырок по разные стороны от границы. В чистом германии при комнатной температуре значение τ составляет несколько тысячных долей секунды. Это приводит к заключению, что ширина перехода имеет порядок микрометра. При наличии примесей эта величина уменьшается и может быть сделана чрезвычайно малой при достаточно большой концентрации примесных атомов. Она уменьшается обратно пропорционально концентрации примесных атомов. Заряд, который перетекает из одной области в другую при образовании перехода, очень мал. Обычно энергия Ферми *p*- и *n*-областей полупроводников различается примерно на 1 эВ. Поэтому разность потенциалов, возникающая на переходе и выравнивающая энергии Ферми по разные стороны перехода, имеет порядок 1 В. Как показывает расчет, для создания такой разности потенциалов достаточно, чтобы через

переход просочилось $10^{-13}-10^{-14}$ Кл заряда, т. е. 10^5-10^6 электронов

Электрический ток через *p-n*-переход. Если внешняя разность потенциалов приложена так, что со стороны *n*-области потенциал отрицателен, а со стороны *p*-области – положителен, то потенциальные барьеры для основных носителей уменьшаются (рис. 121). Благодаря этому сила тока основных носителей увеличивается, поскольку для них уменьшается потенциальный барьер. Сила тока же неосновных носителей практически не изменяется, потому что этот диффузионный ток в основном определяется концентрацией носителей и не зависит от разности потенциалов.

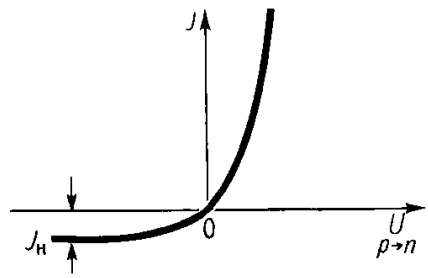
Если внешняя разность потенциалов приложена так, что со стороны *n*-области потенциал положителен, а со стороны *p*-области – отрицателен, то потенциальные барьеры для основных носителей увеличиваются (рис. 122). Благодаря этому ток основных носителей уменьшается и практически становится равным нулю. Ток же неосновных носителей по-прежнему практически не изменяется по тем же причинам, что и в предыдущем случае. Ток в направлении от *n*-области к *p*-области не идет

Это направление называется *запорным*.

В направлении от *p*-области к *n*-области ток проходит нормально

Это направление называется *проходным*.

Существование проходного и запорного направлений может быть также понято из следующих соображений: *n*-область характеризуется изобилием свободных электронов и очень скудным запасом дырок, а *p*-область имеет в изобилии дырки и очень бедна свободными электронами. Поэтому легко осуществимым является лишь



123

Вольт-амперная характеристика *p-n*-перехода. Положительные значения напряжения *U* соответствуют падению внешнего потенциала на переходе от *p*-области к *n*-области (т. е ситуации, представленной на рис 121)

движение электронов из *n*-области в *p*-область и движение дырок из *p*-области в *n*-область, т. е электрический ток в направлении из *p*-области в *n*-область. Это и есть проходное направление. Ток в обратном направлении практически невозможен, поскольку практически нет в наличии свободных электронов и дырок, которые могли бы осуществить этот ток. Это направление является запорным.

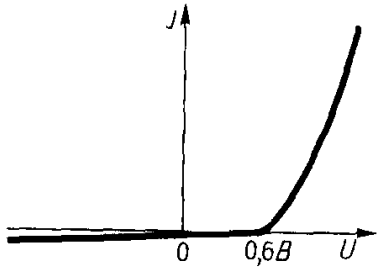
Из изложенного видно, что аналогичные явления должны возникнуть также на переходе между металлом и полупроводником.

Переход металл – полупроводник также обладает способностью пропускать электрический ток в одном направлении и не пропускать его в другом, причем полупроводник при этом может быть любого типа.

Это обусловлено тем, что даже *n*-полупроводник относительно металла может считаться чрезвычайно бедным в отношении свободных электронов. Ясно, что

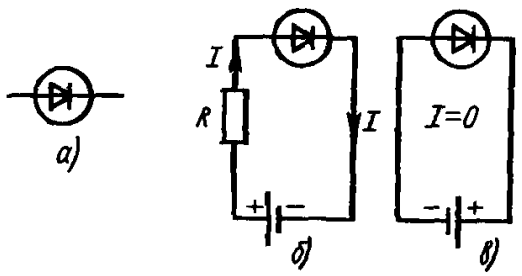
проходным направлением на переходе металл – полупроводник является направление от полупроводника к металлу

Вольт-амперная характеристика. Вольт-амперная характеристика *p-n*-перехода показана на рис. 123. Таким



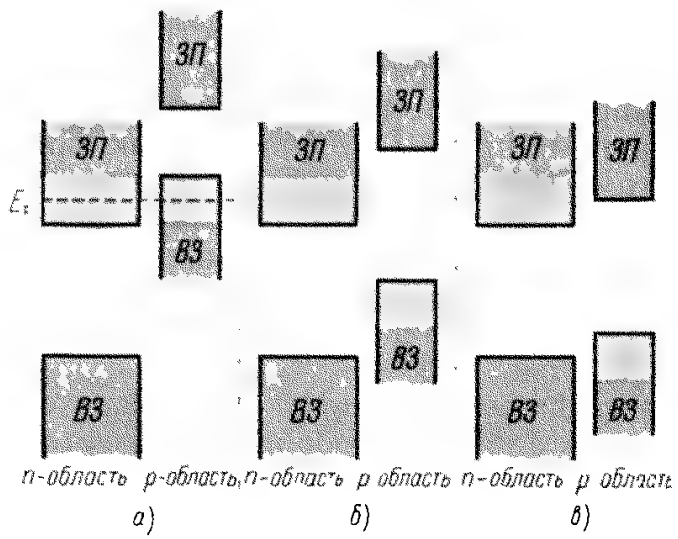
124

Вольт-амперная характеристика для *p-n*-перехода в кремнии



125

Включение диода в схемы



126

Механизм действия туннельиого диода

образом, *p-n*-переход обладает односторонней проводимостью, а именно проводит ток только в направлении от *p*-области к *n*-области.

Наиболее распространенными материалами для создания *p-n*-переходов являются германий и кремний. У германия концентрация основных носителей больше, чем у кремния; подвижность носителей также больше. Вследствие этого проводимость *p-n*-переходов в германии в проходном направлении значительно больше, чем у кремния, но зато и обратный ток больше. Преимуществом кремния является возможность эксплуатации при более высоких температурах

Вольт-амперная характеристика, показанная на рис. 123, хорошо описывает *p-n*-переходы в германии. Однако *p-n*-переходы в кремнии имеют вольт-амперную характеристику, отличную от изображенной на рис 123. Для них вольт-амперная характеристика показана на рис. 124. Возможной причиной такой вольт-амперной характеристики является очень малая концентрация неосновных носителей в кремнии. Поэтому при малых внешних напряжениях плотность тока неосновных носителей чрезвычайно мала и лишь при достижении 0,6 В сила тока начинает экспоненциально расти, как это происходит в германии начиная практически с нулевой разности потенциалов. Наличие сдвига 0,6 В в сторону положительных напряжений в вольт-амперной характеристике кремния очень важно принимать во внимание в кремниевых транзисторах Для их удовлетворительного функционирования разность потенциалов между базой и эмиттером должна быть установлена примерно равной 0,6 В.

Емкость *p-n*-перехода. Как видно

на рис. 120, по разные стороны от границы между *p*- и *n*-областями имеются противоположные заряды и имеется разность потенциалов между ними. Это означает, что *p-n*-переход обладает определенной емкостью. Емкость зависит от напряжения, которое прилагается к переходу в запорном направлении

В большинстве твердотельных устройств поперечная площадь *p-n*-перехода обычно много меньше 1 мм^2, и тем не менее они имеют емкости, ненамного меньшие 50 пФ.

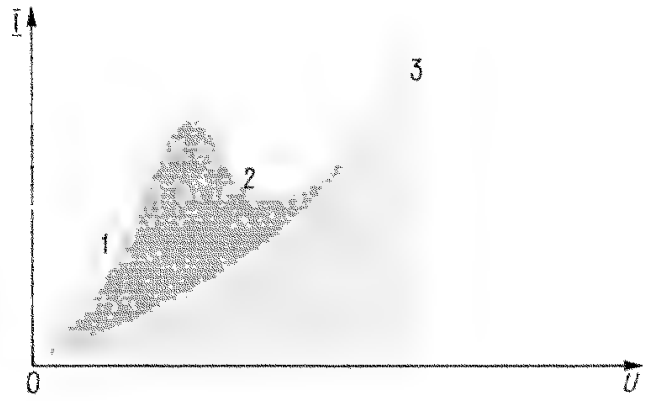
Наличие емкости у *p-n*-перехода сказывается на его работе при высоких частотах, поскольку перестройка плотности заряда несколько отстает от изменений приложенной разности потенциалов. Для уменьшения емкости приходится использовать различные приемы, на которых мы не останавливаемся.

Диод. Переход, обладая односторонней проводимостью, действует как диод (рис. 125, *а*; стрелка показывает направление, в котором диод проводит ток). Включение диода в проходном направлении приведено на рис. 125, *б*. Резистор сопротивлением R включен в цепь для ограничения силы тока. Включение диода в запорном направлении изображено на рис. 125, *в*. Твердотельные диоды при надлежащем охлаждении удается использовать даже при очень больших токах порядка 1 кА.

Туннельный диод. При сильном легировании, когда концентрация примесных атомов становится достаточно большой, происходит расширение примесных уровней и они перекрывают границу между зонами, в результате чего уровень Ферми попадает внутрь зоны (либо проводящей, либо валентной). При этом на переходе возникает ситуация, изображенная на рис. 126, *а*. Как обычно, в отсутствие внешнего напряжения энергии Ферми по разные стороны перехода одинаковы. При сильном легировании переход узок и концентрация неосновных носителей мала.

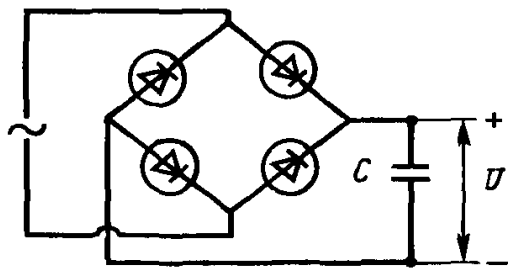
При наложении внешнего напряжения в проходном направлении возникает обычный диодный небольшой ток. Однако ввиду того что по разные стороны перехода, разделенного потенциальным барьером, энергии носителей одинаковы, возникает туннельный эффект (см. § 29), в результате которого носители проникают через потенциальный барьер на другую сторону от перехода без изменения энергии. Благодаря этому через переход течет более значительный ток. При дальнейшем увеличении разности потенциалов энергия электронов в *n*-области у перехода увеличивается, а в *p*-области – уменьшается (рис. 126, *б*) и область перекрытия примесных уровней начинает уменьшаться. В результате этого сила тока начинает уменьшаться. Максимум силы тока достигается при наиболее полном перекрытии зон (рис. 126, *а*). Когда примесные зоны сдвигаются друг относительно друга настолько, что каждой из них на другой стороне перехода противостоит запрещенная зона (рис. 126, *б*), туннелирование становится невозможным и сила тока через переход уменьшается. При достаточно больших разностях потенциалов зоны проводимости *n*- и *p*-областей оказываются почти на одном уровне (рис. 126, *в*) и становится возможным возникновение обычного диодного тока. Сила тока начинает снова возрастать. Вольт-амперная характеристика туннельного диода показана на рис. 127.

В интервале напряжений от первого максимума кривой до следующего за



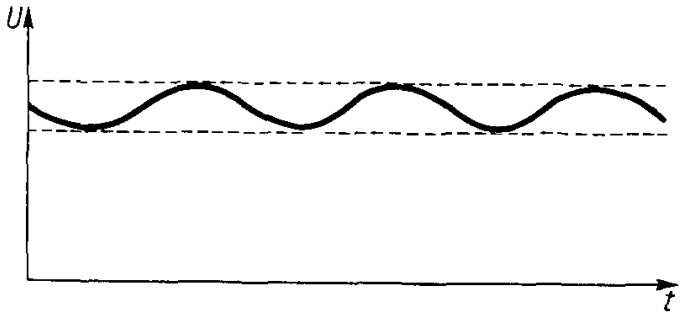
127

Вольт-амперная характеристика туннельного диода
1 – туннельный ток,
2 отрицательное сопротивление,
3 – обычный диодный ток



128

Выпрямление тока в двухтактном выпрямителе



129

Напряжение на нагрузке после выпрямления тока

ним минимума туннельный диод проявляет эффект отрицательного сопротивления, когда увеличение разности потенциалов приводит к уменьшению силы тока.

Полезность этого эффекта состоит в том, что другие элементы электронной цепи имеют положительное сопротивление.

Если использовать туннельный диод в резонансном контуре, то его отрицательное сопротивление может компенсировать положительное сопротивление остальных элементов контура и процессы происходят так, как будто бы контур не имеет сопротивления.

Благодаря этому он будет осуществлять колебания тока точно на резонансной частоте и используется в высокочастотных усилителях и генераторах. Существование области отрицательного сопротивления не связано с тепловым возбуждением носителей, поэтому туннельный диод успешно функционирует и при гелиевых температурах.

Выпрямление тока. Схема включения диодов для осуществления двухтактного выпрямителя показана на рис. 128. Емкость *C* служит для сглаживания пульсаций выпрямленного тока. График напряжения на нагрузке после выпрямления показан на рис. 129.

Детектирование. Высокочастотный радиосигнал модулируется по амплитуде для передачи информации. Частота модуляции много меньше частоты радиосигнала. Поэтому для дешифровки информации необходимо произвести детектирование сигнала путем выделения огибающей амплитуды высокочастотного сигнала. Это достигается с помощью диода, включенного по схеме однотактного выпрямителя тока (рис. 130). Величины

R, C подбираются так, чтобы радиочастота достаточно хорошо выпрямилась, а частота модуляции сохранилась, т. е. временна́я константа RC-контура должна быть велика по сравнению с периодом радиочастотного сигнала, но мала по сравнению с периодом модуляции.

Детекторы также используются в схемах преобразования частот, частотной модуляции и др.

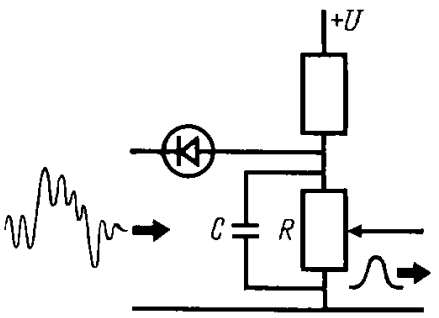
Стабилитрон. Если напряжение приложено в запорном направлении диода, то через него течет постоянный ток, практически не зависящий от напряжения (рис. 123). Для германия плотность этого тока составляет примерно 0,1 мкА/м^2, а для кремния – 0,001 мкА/м^2.

Если обратное напряжение превосходит некоторое критическое значение, то ток лавинообразно достигает очень больших значений

Вольт-амперная характеристика этого явления показана на рис. 131.

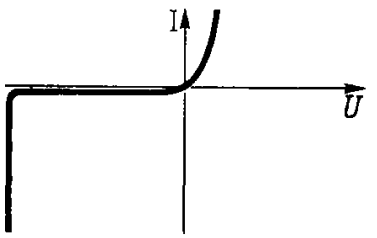
При этом, по-видимому, осуществляются два процесса. При достаточно большом электрическом поле электроны и дырки в переходе успевают ускориться до таких энергий, что в состоянии вызвать ионизацию атомов и породить другие пары электронов и дырок. В результате начинается лавинный процесс образования носителей, приводящий к росту силы тока. Второй фактор связан с туннельным эффектом, позволяющим микрочастицам преодолевать потенциальные барьеры, имея недостаточную для этого энергию. Это чисто квантовый эффект, о котором уже говорилось в связи с туннельным диодом.

Образование лавины происходит при вполне определенной критической разности потенциалов, характерной для диода и зависящей от ширины p-n-перехода, температуры и т. д.



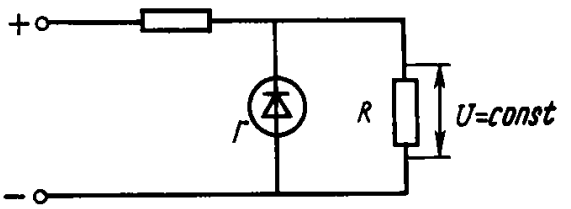
130

Включение диода для детектирования сигнала



131

Вольт-амперная характеристика стабилитрона

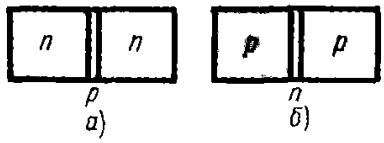


132

Включение стабилитрона в сеть для обеспечения на нагрузочном сопротивлении постоянной разности потенциалов

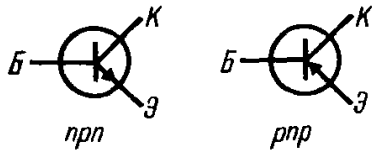
Критическая разность потенциалов может быть порядка 100 В.

При критической разности потенциалов ток возрастает очень быстро, но падение потенциала на диоде остается практически постоянным. Поэтому такой режим работы может быть использован для получения постоянного опорного потенциала или для контроля потенциала в цепи, в которой он не может превосходить определенного значения. На рис. 132



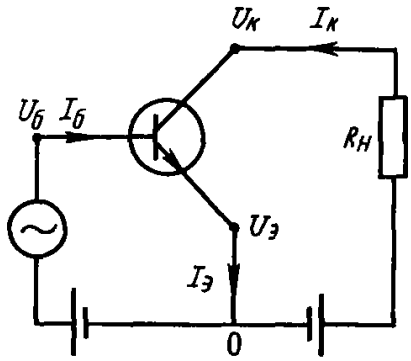
133

Биполярные транзисторы:
а – *npn*-транзистор *б* *pnp*-транзистор



134

Обозначение транзисторов



135

Включение транзистора по схеме с общим эмиттером

показано включение стабилитрона в цепь, чтобы обеспечить на нагрузочном сопротивлении R постоянную разность потенциалов. На этой же схеме дан и симол для обозначения стабилитрона.

Светоизлучающий диод. При рекомбинации электронов и дырок при определенных условиях происходит испускание квантов излучения. Для осуществления этого процесса необходимо создать избыток концентрации электронов в зоне проводимости по сравнению с концентрацией в условиях термодинамического равновесия, т.е. создать инверсную заселенность энергетических уровней в полупроводнике. При этом условии частота переходов электронов из зоны проводимости в валентную зону больше частоты переходов в обратном направлении и осуществляется испускание квантов излучения.

Нетрудно видеть, что инверсная заселенность уровней возникает вблизи *p-n*-перехода, включенного в проходном направлении. При соответствующих характеристиках *p-n*-перехода протекающий сквозь него ток возбуждает испускание света.

Биполярный транзистор. *Транзистором* называется монокристалл полупроводника, в котором соответствующим легированием создан узкий слой с *p*-проводимостью, разделяющий области с *n*-проводимостями (рис. 133, *а*), или узкий слой с *n*-проводимостью, разделяющий области с *n*-проводимостями (рис. 133, *б*). Иначе говоря, транзистор является совокупностью двух достаточно близко расположенных *p-n*-переходов. В случае *а* транзистор называется *npn*-транзистором, а в случае *б* – *pnp*-транзистором.

Узкий слой в середине называется базой, а крайние области – эмиттером и коллектором. Крайние области, хотя и обладают одинаковым типом проводимости, отличаются друг от друга концентрацией примесных атомов

Коллектор обычно содержит большую концентрацию примесных атомов. Для базы существенна ее узость, чтобы большинство носителей, пересекающих один из *p-n*-переходов, мог-

ли до своей аннигиляции успеть пересечь также и второй *p-n*-переход. В типичных условиях это означает, что ширина базы не должна превышать 0,1–0,2 мкм.

Обозначения транзисторов указаны на рис. 134. Стрелки показывают направление тока через эмиттер.

Явления, происходящие в *npn*- и *pnp*-транзисторах, аналогичны, меняется лишь роль электронов и дырок. Поэтому будем рассматривать для определенности, например, *npn*-транзистор. Его можно включить в цепь тремя способами в зависимости от того, какая часть транзистора соединяется с общей точкой схемы

Включение по схеме с общим эмиттером. Это включение показано на рис. 135, причем к коллектору прикладывается самый большой потенциал. Буквой O обозначена общая точка контуров; $I_б$, $I_э$ и $I_к$ – силы токов соответственно через базу, эмиттер и коллектор На схеме видно, что переход между базой и эмиттером включен в проходном направлении и поэтому уменьшение напряжения в цепи базы сопровождается значительным ростом силы тока через эмиттер $I_э$, который осуществляется движением электронов в базу. Однако база представляет собой очень узкую область, через которую почти без потерь проходят носители. Это означает, что инжектированные с эмиттера в базу электроны почти без потерь достигают коллектора при условии, конечно, что последний обладает положительным потенциалом относительно эмиттера. Эти электроны образуют ток в цепи коллектора.

Сила тока очень мало зависит от напряжения на коллекторе, а определяется почти полностью напряжением на базе,
поскольку именно от этого напряжения зависит число электронов в единицу времени, попадающих на коллектор. Если в цепи коллектора включен резистор сопротивлением R, то падение напряжения на нем определяется в основном напряжением на базе.

Закон сохранения заряда в транзисторе записывается в виде

$$I_э = I_б + I_к \qquad (69\,2)$$

Для того чтобы сила тока на базу $I_б$ была достаточно малой, необходимо сделать толщину базы много меньшей длины, на которой электроны в материале базы аннигилируют. При указанных выше размерах базы удается добиться очень малых сил тока базы $I_б/I_э \approx 1/50$.

Из (69.2) для изменений сил токов получается

$$\Delta I_э = \Delta I_б + \Delta I_к. \qquad (69\,3)$$

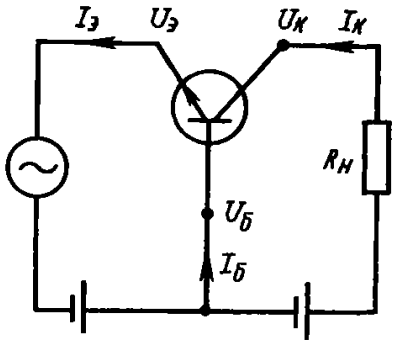
Как уже было отмечено, малые изменения напряжения на базу изменяют существенно силу тока в цепи эмиттера–коллектора. Это означает, что
малые изменения $\Delta I_б$ силы тока в цепи базы сопровождаются значительными изменениями $\Delta I_к$ силы тока коллектора

Усиление по току характеризуется коэффициентом

$$\beta = \Delta I_к/\Delta I_б \qquad (69\,4)$$

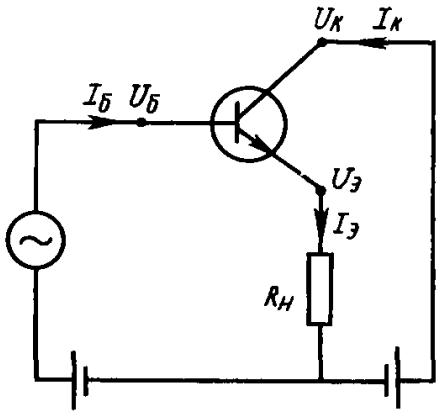
В обычных условиях для коэффициента усиления β удается получить значения около 50 и больше. При включении транзистора по схеме с общим эмиттером он действует как усилитель тока.

Включение по схеме с общей базой. Это включение показано на рис. 136. Видно, что переход база–эмиттер включен в проходном направлении, а база–коллектор – в запорном. Следовательно,
в цепи коллектора сила тока не зави-



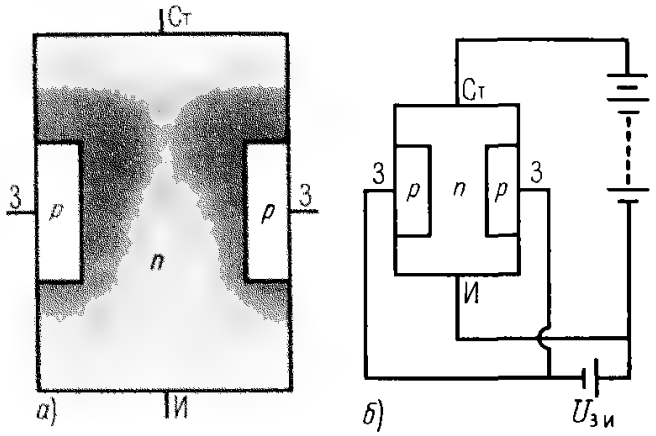
136

Включение транзистора по схеме с общей базой



137

Включение транзистора по схеме с общим коллектором



138

Схема полевого транзистора (*а*) и его включение в схемы (*б*)

сит от напряжения на коллекторе, а сопротивление очень велико (несколько миллионов ом).

В цепи эмиттера сила тока существенно зависит от напряжения на эмиттере, причем сопротивление цепи эмиттера мало. Электроны, вошедшие с эмиттера в базу, достигают коллектора и изменяют силу тока в его цепи. Изменения силы тока в цепи коллектора примерно равны изменениям сил тока в цепи эмиттера, однако после прохода через большое нагрузочное сопротивление получается значительное усиление по напряжению и мощности.

Примерное равенство сил токов через эмиттер и коллектор следует из (69.2), если учесть, что сила тока $I_б$ всегда мала. Усиление по напряжению в германиевых транзисторах достигает 10^4.

Включение по схеме с общим коллектором. Оно показано на рис. 137 Переход база–коллектор работает в запорном направлении, причем коллектор включен последовательно с входным сигналом. Поэтому входное сопротивление оказывается высоким. Выходное сопротивление оказывается низким, и, кроме того, получается значительное усиление по току.

Происходящие при этом процессы изучаются такими же методами, как и в предыдущих случаях.

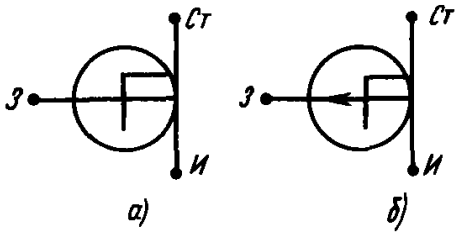
Полевые транзисторы. В изученных выше транзисторах ток осуществляется обоими типами носителей. Такие транзисторы являются биполярными устройствами. В отличие от этого полевой транзистор представляет монополярное устройство, поскольку ток в нем осуществляется лишь одним типом носителей (либо электронами, либо дырками).

Рассмотрим полевой транзистор, в котором ток осуществляется электронами. У этого транзистора канал, по которому течет ток, состоит из *n*-полупроводника (рис. 138). На рис. 138 канал расположен между электродом *И*, называемым истоком, и электродом *Ст*, называемым стоком. С боков канала имеются две области с *p*-проводимостью. Совокупность этих двух полупроводников называется затвором. Между истоком и стоком прикладывается высокая разность потенциалов $U_{ст\ и}$ порядка 10–20 В. Между истоком и затвором прикладывается обратная разность потенциалов $U_{з\ и}$ меньшей абсолютной величины (от -1 до -3 В). Если берется канал *p*-типа, а затворы – *n*-типа, то полярность батарей необходимо изменить на обратную.

В канале электроны движутся от истока к стоку вблизи оси канала, причем поперечное сечение канала, по которому течет ток, зависит от приложенного к затвору напряжения. Это означает, что сопротивление канала току и сила протекающего по каналу тока контролируются приложенным к затвору напряжением. Поэтому полевой транзистор по своему действию аналогичен вакуумной лампе-триоду, причем исток играет роль катода, сток – анода, а затвор – сетки

Обозначение полевых транзисторов показано на рис. 139.

Механизм регулировки поперечного сечения канала приложенным к затвору напряжением состоит в следующем. Между *p*-областью затвора и *n*-областью, в которой образуется канал для тока, имеется *p-n*-переход. В переходе отсутствуют свободные носители, за исключением небольшого числа элекронно-дырочных пар, возникающих в результате теплового движения. Образующийся в переходе



139

Обозначение полевых транзисторов

пространственный заряд распределен в переходе так, как это было показано на рис. 120. Ширина перехода зависит от концентрации примесей, уменьшаясь с увеличением концентрации, и от разности потенциалов, возникающей на переходе. В полевом транзисторе с *n*-каналом (см. рис. 138) область канала легируется очень слабо, т. е. содержит небольшую концентрацию примесей, а *p*-области затвора содержат большую концентрацию примесей. Поэтому ширина переходного слоя в *n*-области очень велика, а в *p*-области – очень мала и практически отсутствует по сравнению с шириной переходного слоя в *n*-области. Ширина переходного слоя в *n*-области, как уже было сказано, увеличивается с возрастанием разности потенциалов в области. Поэтому с увеличением напряжения на затворе становится больше ширина переходного слоя и, следовательно, меньше ширина канала, по которому может течь ток, т. е. увеличивается сопротивление канала току. В этом и состоит действие полевого транзистора.

Ширина канала меняется вдоль его длины Его ширина наименьшая у стока, потому что там наибольшая величина переходного слоя, обусловленная максимальностью запорного напряжения, слагающегося из потенциала затвора и потенциала стока. Со стороны истока переходный слой име-

ет минимальную ширину, а канал – максимальную, потому что запорное напряжение здесь сводится практически только к запорному потенциалу. Обычно сумма запорного потенциала и потенциала стока выбирается достаточно большой, чтобы иметь возможность почти полностью перекрыть канал.

Полное перекрытие невозможно, потому что при сужении канала увеличивается плотность тока, а вместе с ней и электрическое поле в канале. При этих условиях сила тока $I_{ст}$ на стоке становится практически независимой от потенциала на стоке $U_{ст}$, но, конечно, продолжает зависеть от потенциала на затворе $U_з$, причем в определенных пределах эта зависимость почти линейна. Именно в этом режиме максимального перекрытия канала и используется полевой транзистор.

Название «полевой» этот тип транзисторов получил по механизму своей работы: ширина токового канала определяется напряженностью электрического поля в p-n-переходе между затвором и каналом.

Контроль тока в полевом транзисторе можно осуществлять не только с помощью затвора из полупроводника другого типа, как это было описано, но и с помощью подобранного соответствующим образом металлического затвора, изолированного от канала. В качестве изолирующего слоя используются оксиды. Такие транзисторы называются металлооксидными полевыми транзисторами. Принцип их работы аналогичен описанному выше.

Интегральные схемы. С помощью легирования на одном монокристалле можно создать целую электронную схему. Такие схемы называются *интегральными*. Проводники, соединяющие отдельные части схемы, вносятся с помощью соответствующего процесса в кристалл.

Переходы обладают емкостью и в таком качестве могут быть также включены в интегральную схему. Индуктивности малой величины также могут быть включены в интегральную схему в виде спиральных проводников. Однако в большинстве случаев интегральные схемы включают в себя сопротивления, диоды и транзисторы, а индуктивности подсоединяются к ним в виде отдельных дискретных элементов

Главными преимуществами интегральных схем являются их малые размеры, связанная с этим быстрота прохождения процессов, малая потребляемая мощность, надежность в эксплуатации. Изготовление интегральных схем требует высокого технологического уровня производства. Однако, коль скоро такой технологический уровень достигнут, изготовление интегральных схем может быть сделано дешевым в расчете на элемент схемы, благодаря чему достигается значительное удешевление приборов, выполняющих определенные функции. Возможность в малых объемах размещать очень большое число элементов позволяет создавать устройства, которые без интегральных схем практически немыслимы.

Технология производства состоит в применении операций травления, напыления и диффузии в соответствующих местах монокристалла в определенной последовательности. Весьма трудной технологической задачей является создание шаблонов, с помощью которых осуществляются эти операции.

Для проектирования интегральных схем широко используются ЭВМ.

70. Сверхпроводимость

Описываются макроскопические явления, обусловленные сверхпроводимостью, и излагаются основные результаты теории сверхпроводимости

Сверхпроводимость. К. Оннес обнаружил (1911), что при 4,2 К ртуть, по-видимому, полностью теряет сопротивление электрическому току. В дальнейшем потеря сопротивления наблюдалась и у других чистых веществ и у многих сплавов. Экспериментально доказано, что речь идет о полной потере сопротивления, а не просто об его значительном уменьшении. Например, возбуждали ток в замкнутом кольцевом сверхпроводнике, который в отсутствие источника сторонних электродвижущих сил продолжал циркулировать в нем в течение нескольких лет. Из этого опыта можно было заключить, что проводимость сверхпроводника по меньшей мере лучше 10^{25} См/м, что достаточно надежно подтверждает полное отсутствие сопротивления сверхпроводника электрическому току. Это явление получило название *сверхпроводимости*. Падение сопротивления до нуля осуществляется в очень узком интервале температур $\Delta T \sim 10^{-3}$ К для чистых монокристаллических образцов, а при наличии дефектов – $\Delta T \sim 10^{-1}$ К и даже больше.

Температуры перехода $T_{кр}$ в сверхпроводящее состояние, называемые *критическими*, различны, но всегда низки. Сверхпроводящими свойствами обладают как элементы, так и соединения. Из элементов наивысшую критическую температуру, около 9 К, имеет ниобий, за которым следует свинец с $T_{кр} = 7{,}22$ К. Наименьшая критическая температура, $T_{кр} = 0{,}01$ К, наблюдалась у вольфрама. Какой-либо связи между свойством сверхпроводимости и структурой кристаллической решетки элемента не отмечалось. Среди сверхпроводников имеются элементы, представляющие самые различные типы кристаллических структур. Ни один из щелочных или благородных металлов не является сверхпроводником. Наиболее высокие критические температуры, свыше 20 К, наблюдаются у сверхпроводящих соединений Рекордное значение $T_{кр} = 23{,}3$ К принадлежало до 1986 г. соединению Nb_3Ge. Известны органические сверхпроводники, критическая температура которых около 8 К.

Критическое поле. Если поместить сверхпроводник в магнитном поле, то при достижении индукцией поля некоторого критического значения $B_{кр}$ сверхпроводящие свойства исчезают и сверхпроводник становится обычным проводником. Значение критического поля $B_{кр}$ уменьшается с увеличением температуры и становится равным нулю при критической температуре

С достаточно большой точностью зависимость критического поля от температуры можно представить в форме параболического закона:

$$B_{кр} = B_0 [1 - (T/T_{кр})^2],$$

где B_0 – индукция критического поля при 0 К. Значение B_0 для чистых металлов достаточно мало и коррелирует с $T_{кр}$: с увеличением $T_{кр}$ значение B_0 увеличивается. При $T_{кр}$ порядка 1 К значение B_0 имеет порядок сотых долей тесла, а для больших значений $T_{кр}$ значение B_0 может достигать десятых долей тесла.

Критическая плотность тока. Когда магнитное поле электрического тока, протекающего по сверхпроводнику, достигает критического значения $B_{кр}$, сверхпроводимость исчезает. Соответствующая плотность тока называется *критической плотностью тока*.

Эффект Мейсснера. Мейсснер и Оксенфельд обнаружили (1933), что внутри сверхпроводящего тела полностью отсутствует магнитное поле.

При охлаждении сверхпроводника, находящегося во внешнем постоянном магнитном поле, в момент перехода в сверхпроводящее состояние магнитное поле полностью вытесняется из его объема.

Этим сверхпроводник отличается от идеального проводника, у которого при уменьшении удельного сопротивления индукция магнитного поля в объеме сохраняется без изменения.

Отсутствие магнитного поля в объеме сверхпроводника позволяет на основе общих законов магнитного поля сделать заключение, что в нем протекает только поверхностный ток. Этот ток физически реален и поэтому протекает в некотором тонком слое вблизи поверхности. Толщина слоя имеет порядок 10^{-8} м.

Магнитное поле этого тока компенсирует внутри сверхпроводника внешнее магнитное поле, благодаря чему полное поле внутри проводника становится равным нулю. Однако сверхпроводник не является идеальным диамагнетиком, потому что намагниченность внутри него равна нулю, а у диамагнетика отлична от нуля.

Сверхпроводники первого и второго рода. Чистые металлы, у которых наблюдается явление сверхпроводимости, немногочисленны. Большинство сверхпроводников являются соединениями.

У чистых металлов имеет место эффект Мейсснера, а у соединений не происходит полного вытеснения магнитного поля из объема сверхпроводника, т. е. наблюдается частичный эффект Мейсснера.

Вещества, проявляющие полный эффект Мейсснера, называются *сверхпроводниками первого рода*, а проявляющие частичный эффект – *сверхпроводниками второго рода.*

У сверхпроводников второго рода в объеме имеются круговые токи, создающие магнитное поле, которое, однако, заполняет не весь объем, а распределено в нем в виде отдельных нитей. Что касается сопротивления, то оно равно нулю, как и у сверхпроводников первого рода.

Остаточное сопротивление металлов. При не очень низких температурах электрическое сопротивление металлов обусловливается главным образом рассеянием электронов на атомах кристаллической решетки металла В результате актов рассеяния электронов происходит в среднем передача энергии от электронов к атомам кристаллической решетки. Передача энергии обусловливает возникновение электрического сопротивления. Атомы колеблются в узлах кристаллической решетки, и полученная ими энергия преобразуется в энергию колебаний. Колебания решетки описываются как возбуждения твердого тела, называемые фононами, а вся совокупность колебаний успешно описывается понятием фононного газа. Электрическое сопротивление в этой картине является результатом электрон-фононного взаимодействия.

При понижении температуры электрическое сопротивление металла уменьшается вследствие ослабления колебаний атомов решетки и уменьшения электрон-фононного взаимодействия. Скорость изменения сопротивления уменьшается при понижении температуры. При достаточно малой температуре она становится практически равной нулю, а сопротивление практически постоянно и не зависит от

температуры. Это сопротивление называется *остаточным*.

Остаточное сопротивление нормальных металлов возникает из-за рассеяния электронов проводимости статическими дефектами. Среди этих статических дефектов можно назвать примеси, дислокации, пластическую деформацию и др. Влияние статических дефектов на остаточное сопротивление хорошо изучено, причем значение остаточного сопротивления очень чувствительно к дефектам. Например, в повседневной практике нередко чистоту и совершенство металлического кристалла характеризуют отношением его сопротивлений при 273 и 4,2 К. Это отношение для достаточно чистых и совершенных кристаллов может достигать значения 10^3 и больше.

Спаривание электронов. Для возникновения сверхпроводимости необходимо, чтобы электроны, осуществляющие электрический ток, двигались без потери энергии. В 30-х годах была предложена феноменологическая двухжидкостная модель сверхпроводимости (1934), которая удовлетворительно объясняла многие известные в то время экспериментальные факты. Предполагалось, что вся совокупность электронов распадается на две взаимопроникающие жидкости, состоящие из нормальных и сверхпроводящих электронов. Какое-либо удовлетворительное объяснение возникновения сверхпроводящих электронов не давалось. Для удовлетворительного описания некоторых количественных закономерностей необходимо было допустить, что числовая пропорция между сверхпроводящими и нормальными электронами изменяется с температурой как $1 - (T/T_{кр})^4$.

В дальнейшем идея двухжидкостной модели была успешно применена для объяснения сверхтекучести жидкого гелия HeII. Атомы HeII имеют целый спин и, следовательно, подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Благодаря этому они могут в любом количестве находиться в одном и том же квантовом состоянии, в том числе и в состоянии с минимальной энергией. Их сосредоточение на низшем энергетическом уровне энергии называется *Бозе-конденсацией*. Следующий более высокий энергетический уровень расположен на некотором расстоянии от низшего. Расстояние между ними называется *энергетической щелью*. Если энергетическая щель такова, что атомы в Бозе-конденсате при движении не могут получить порцию энергии больше ширины энергетической щели, то они движутся без изменения энергии, т.е. без трения. Благодаря этому они составляют сверхтекучую компоненту в двухжидкостной модели сверхтекучести.

По своей физической природе сверхпроводимость является сверхтекучей жидкостью, состоящей из электронов. Однако электроны имеют полуцелый спин и подчиняются статистике Ферми–Дирака, для них Бозе-конденсация невозможна. Фермионы как бы отталкивают от своего состояния другие фермионы, а бозоны как бы стараются втянуть в свое состояние другие бозоны. Это проявляется во многих процессах, например в генерации индуцированного излучения фотонов, благодаря которому функционируют лазеры. Построить лазер на электронах в принципе нельзя, потому что даже два электрона нельзя поместить в одно и то же квантовое состояние. Поэтому для объяснения сверхпроводимости необходимо прежде всего понять, каким путем электроны могут подвергнуться Бозе-конденсации.

Свободные электроны в металле движутся на фоне положительно за-

ряженных узлов кристаллической решетки. Электроны отталкиваются друг от друга. Но когда между ними расположен положительный заряд узла кристаллической решетки, их отталкивание [см. § 52, 58] превращается в притяжение.

Это притяжение в принципе может привести к образованию связанного состояния двух электронов, т. е. может произойти спаривание электронов. Пара электронов обладает целочисленным спином и, следовательно, может испытывать Бозе-конденсацию. Бозе-конденсат из спаренных электронов составляет сверхтекучую компоненту электронной жидкости. Другими словами, спаривание электронов является результатом электрон-фононного взаимодействия. Идея о спаривании электронов и образовании пар электронов («куперовских пар») была выдвинута Купером в 1956 г., а микроскопическая теория сверхпроводимости, основанная на идее Бозе-конденсации куперовских пар, была разработана в 1957 г. Бардиным, Купером и Шриффером (теория БКШ). Следует отметить, что сама по себе идея о решающей роли электрон-фононного взаимодействия для образования сверхпроводящего состояния была известна за несколько лет до этих работ. Было отмечено, что хорошие проводники типа щелочных и благородных металлов никогда не бывают сверхпроводниками, а такие плохие проводники, как свинец, ртуть, олово, цинк, ниобий, становятся сверхпроводимыми. О прямой связи сверхпроводимости с колебаниями решетки свидетельствует также **изотопический эффект**:
критическая температура $T_{кр}$ различных изотопов одного и того же элемента изменяется примерно пропорционально $m^{-1/2}$, где m – масса атома, поскольку частота колебаний осциллятора при неизменном модуле упругости пропорциональна $m^{-1/2}$. Изотопический эффект очень наглядно демонстрирует связь явления сверхпроводимости с фононными взаимодействиями.

Энергетическая щель. Потенциальная энергия притяжения отрицательна, и спаривание двух нормальных электронов понижает их энергию, благодаря чему образуется энергетическая щель между спаренными электронами и неспаренными. Поскольку неспаренные электроны рассматриваются поодиночке, эта энергия обычно обозначается 2Δ, где Δ – энергетическая щель в расчете на один электрон пары. Энергетическая щель уменьшается при приближении к критической температуре $T_{кр}$ и превращается в нуль при $T_{кр}$. При 0 К величина 2Δ равна примерно $3{,}5kT_{кр}$.

Электроны, образующие пару, находятся на очень большом расстоянии друг от друга, исчисляемом тысячами межатомных расстояний, т. е. расстояний порядка микрометра.

Этот результат свидетельствует о том, что спаривание электронов не является следствием их взаимодействия с одним ионом в узле кристаллической решетки, а возникает как результат коллективного взаимодействия со многими узлами. Поскольку расстояние между электронами в паре имеет порядок 1 мкм, в пределах такого расстояния движения электронов пары строго коррелированы и взаимно когерентны. Эта корреляция является корреляцией дальнего порядка и простирается на расстояние, называемое *длиной когерентности*.

Фазовая когерентность. В нормальном металле свободный электрон представляется волновой функцией вида $\Psi = A\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$. Всякий раз, когда

электрон испытывает рассеяние, волновой вектор $\mathbf{k}$ меняется и фаза $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ волны испытывает скачок. Поэтому в процессе движения свободного электрона в металле его фаза испытывает последовательность случайных изменений. Зная фазу электрона в одной точке, нельзя предсказать ее значение в другой.

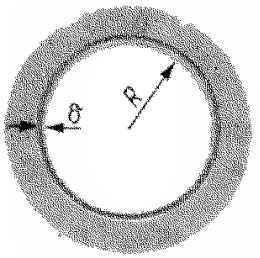
Сверхпроводящая пара также описывается волновой функцией вида $\Psi = A\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ с волновым вектором $\mathbf{k}$, представляющим движение двух электронов пары.

Однако пара электронов движется без рассеяния (сверхпроводимость!) и поэтому фаза $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ не испытывает случайных скачков. Зная фазу в одной точке, можно предсказать ее значение в другой.

Изменение фазы при перемещении пары из точки с радиусом-вектором $\mathbf{r}_1$ в точку с радиусом-вектором $\mathbf{r}_2$ равно $\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ независимо от расстояния $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Явление регулярного изменения фазы волны сверхпроводящей пары электронов называется *фазовой когерентностью*. Оно играет чрезвычайно большую роль в явлениях сверхпроводимости.

Квантование магнитного потока. Рассмотрим кольцевой проводник, по которому циркулирует сверхпроводящий ток. На рис. 140 изображено сечение проводника в средней плоскости. Пусть R – радиус внутренней окружности сечения, Ф – магнитный поток сквозь поверхность, ограниченную этой окружностью.

Поскольку сверхпроводящий ток стационарен и существует неограниченно долго, а также обеспечивает фазовую когерентность движения сверхпроводящих пар, осуществляющих ток, необходимо потребовать, чтобы их фаза при обходе внутренней окружности изменялась на целое число 2π,



140

К анализу квантования магнитного потока

т. е.

$$\oint_L \mathbf{k}\cdot d\mathbf{r} = 2\pi n, \qquad (70.1)$$

где n – целое число, а интеграл вычисляется вдоль внутренней окружности L радиуса R.

Для дальнейших вычислений необходимо связать $\mathbf{k}$ с плотностью сверхпроводящего тока $\mathbf{j}_c$ и магнитным потоком Ф. У свободного электрона импульс связан с волновым вектором соотношением де Бройля $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$. При наличии магнитного поля, описываемого векторным потенциалом $\mathbf{A}$, в уравнение движения электрона и в гамильтониан вместо импульса свободного электрона входит обобщенный импульс $m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$, где $q = -e$ – заряд электрона. Поэтому для спаренных электронов при наличии магнитного поля соотношение де Бройля принимает вид

$$2m\mathbf{v} + 2q\mathbf{A} = \hbar\mathbf{k}. \qquad (70.2)$$

Обозначая N_c концентрацию сверхпроводящих пар для плотности сверхпроводящего тока $\mathbf{j}_c$, получаем

$$\mathbf{j}_c = 2N_c q\mathbf{v}. \qquad (70.3)$$

С учетом (70.3) из (70.2) находим

$$\mathbf{k} = m\mathbf{j}_c/(N_c q\hbar) + 2q\mathbf{A}/\hbar \qquad (70.4a)$$

и представляем (70.1) в виде

$$m/(N_c q\hbar)\oint_L \mathbf{j}_c\cdot d\mathbf{r} + (2q/\hbar)\oint_L \mathbf{A}\cdot d\mathbf{r} = 2\pi n \qquad (70\,4б)$$

Второй интеграл в левой части (70.4б) преобразуем по теореме Стокса:

$$\oint_L \mathbf{A}\ d\mathbf{r} = \int_S \mathrm{rot}\,\mathbf{A}\cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = \Phi, \qquad (70\,5)$$

где S - поверхность, ограниченная контуром L; $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$ – индукция магнитного поля, пронизывающая поверхность S; Φ – магнитный поток сквозь поверхность S. Взяв в качестве контура L интегрирования в (70.4б) окружность радиуса $R + \delta$, где δ – толщина поверхностного слоя, в котором сосредоточен сверхпроводящий ток, мы охватываем весь сверхпроводящий ток и весь поток Φ, который им генерируется. Внутри проводника на этой линии L плотность сверхпроводящего тока $j_c = 0$ и, следовательно, первый интеграл в (70.4б) равен нулю. С учетом этого обстоятельства и соотношения (70.5) равенство (70.4б) записывается в виде

$$\Phi = (\pi\hbar/q)n = (-\pi\hbar/e)n = (-\Phi_0)n, \qquad (70.6)$$

где

$$\Phi_0 = \pi\hbar/e \qquad (70.7)$$

– квант магнитного потока. Соотношение (70.6) показывает, что магнитный поток сквозь поверхность, натянутую на сверхпроводящий замкнутый контур, изменяется не непрерывно, а дискретно, т.е. магнитный поток квантуется. Квант магнитного потока является очень малой величиной: $\Phi_0 = 2{,}07\cdot 10^{-15}$ Вб.

В эксперименте квантование магнитного потока было надежно установлено, а квант магнитного потока измерен. Результаты этих измерений дают надежное экспериментальное подтверждение, что сверхпроводящий ток обусловливается движением пар электронов, а не движением одиночных электронов.

Колебания тока в сверхпроводящем кольце. Если магнитный поток сквозь площадь, ограниченную сверхпроводящим кольцом, в результате изменения внешнего магнитного поля равномерно возрастает со временем, то по закону электромагнитной индукции Фарадея в кольце индуцируется сверхпроводящий ток, увеличивающийся со временем. При достижении плотностью тока критического значения сверхпроводимость разрушается и сверхпроводящий ток исчезает. Исчезновение тока создает условия для возникновения сверхпроводящего состояния. Продолжающее возрастать магнитное поле снова индуцирует возрастающий сверх проводящий ток, который при достижении критического значения ликвидирует сверхпроводимость, и т.д. Следует обратить внимание, что физическим содержанием закона электромагнитной индукции Фарадея является возникновение вихревого электрического поля в результате изменения магнитного поля. При росте с постоянной скоростью магнитного потока сквозь площадь, ограниченную сверхпроводящим кольцом, линии напряженности электрического поля являются окружностями, концентрическими с центром кольца. Напряженность электрического поля вдоль каждой линии постоянна. Поэтому можно сказать, что в рассмотренном выше явлении речь шла о протекании сверхпроводящего тока в постоянном электрическом поле, и окончательный результат сформулировать так:
в постоянном электрическом поле, созданном в сверхпроводящем кольце, протекает быстропеременный электрический ток.

Квантование магнитного потока

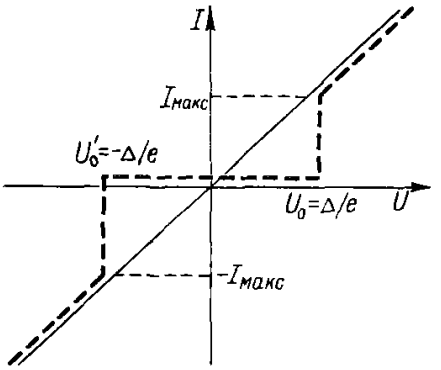
было предсказано в 1950 г. Ф. Лондоном и экспериментально обнаружено в 1961 г. одновременно в нескольких лабораториях.

Туннелирование электронов через диэлектрический слой. Если два обычных проводника или сверхпроводника разделены тонким слоем диэлектрика толщиной 1–2 нм (рис 141), то через такой слой под влиянием сторонней ЭДС протекает электрический ток, вольт-амперная характеристика которого совершенно различна для нормальных проводников (сплошная линия) и сверхпроводников (штриховая линия) (рис. 142). По причинам, которые сейчас станут ясными, тонкий слой диэлектрика, разделяющий два проводника, называется *туннельным контактом*.

Рассмотрим туннельный контакт между двумя нормальными металлами. Схема энергетических уровней металлов при нулевой разности потенциалов на контакте изображена на рис. 143, *а*. Ток через контакт отсутствует Схема энергетических уровней электронов в металле при возникновении на переходе разности потенциалов eU показана на рис. 143, *б*. Видно, что на контакте возник потенциальный барьер и против уровней электронов на левой стороне контакта (рис. 143, *б*) расположены незаполненные энергетические электронные уровни – зоны проводимости металла на правой стороне контакта. Заметим, что на рис. 143, *б* eU означает рост потенциальных энергий электронов на левой стороне контакта, а не рост электрического потенциала на этой стороне. Потенциал выше на правой стороне контакта. Через потенциальный барьер посредством туннельного эффекта с левой стороны контакта на правую проходят электроны и образуется электрический гок, текущий через контакт справа налево (это направление принято за положительное на рис. 142). Ток через туннельный контакт между нормальными металлами растет прямо пропорционально возникающей на них разности потен-

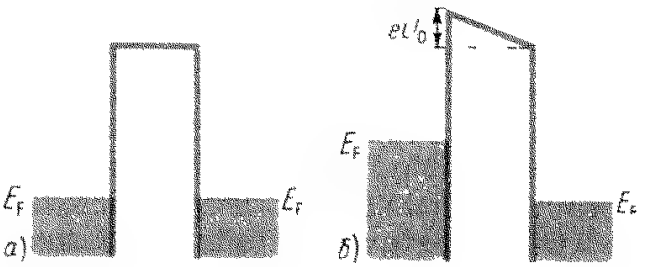
141

Проводники, разделенные тонким слоем диэлектрика



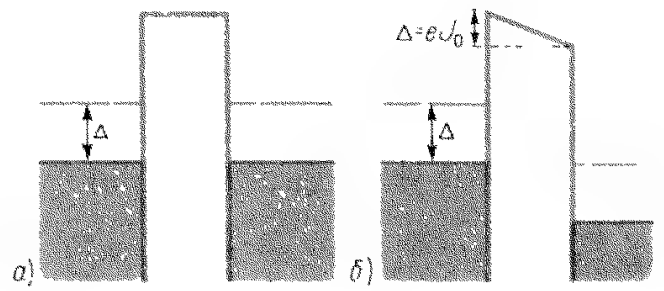
142

Вольт-амперная характеристика туннельного контакта



143

Схема расположения энергетических уровней туннельного контакта между нормальными проводниками при нулевой разности потенциалов на контакте (*а*) и при разности потенциалов U (*б*)



144

Схема расположения энергетических уровней туннельного контакта между сверхпроводящими проводниками при нулевой разности потенциалов на контакте (*а*) и при разности потенциалов U (*б*)

циалов, как это показано на рис. 142 сплошной линией.

Схема энергетических уровней сверхпроводников при нулевой разности потенциалов на контакте показана на рис. 144, *а*. Заполненная электронами зона отделена от свободных уровней энергетической щелью Δ, наличие которой обусловливает возможность сверхпроводящего тока.

При наложении на контакт разности потенциалов щели и энергетические уровни в сверхпроводниках сдвигаются точно так же, как и на рис. 143, *б*. Уровни с левой стороны контакта сдвигаются вверх. Верхняя часть энергетической щели с левой стороны контакта попадает против незаполненных энергетических уровней правой стороны контакта, а верхняя часть заполненных уровней левой стороны контакта попадает против энергетической щели правой стороны контакта. При такой ситуации туннелирование электронов невозможно: в пределах щели и выше щели с левой стороны контакта нет электронов, которые могли бы туннелировать, а электронам ниже щели некуда туннелировать. Поэтому при росте потенциала на контакте от нуля никакого тока через контакт нет. Такая ситуация продолжает существовать до таких разностей потенциалов U, когда нижний край левой щели сравняется с верхним краем правой щели (рис. 144, *б*). При дальнейшем повышении разности потенциалов заполненные электронами энергетические уровни с левой стороны контакта становятся против свободных уровней правой стороны контакта и начинается туннелирование электронов. В цепи возникает сверхпроводящий ток, соответствующий разности потенциалов $U_0 = \Delta/e$ на контакте. Заметим, что полное отсутствие тока до момента прекращения перекрытия щелей (рис. 144, *б*) осуществляется только при 0 К. При отличных от нуля температурах ток существует, но он очень мал (рис. 142).

Первое устройство на полупроводниках, в котором наблюдались большие туннельные токи, было реализовано в 1957 г. японским ученым Л. Эсаки. Туннельный эффект между двумя металлами осуществлен в 1960 г. американским ученым А. Джайевером. Оба они вместе с Б. Джозефсоном в 1973 г. были удостоены Нобелевской премии.

Эффекты Джозефсона. В 1962 г. Б. Джозефсон теоретически предсказал существование двух явлений, получивших наименование *эффектов Джозефсона*. Им было теоретически доказано, что

во-первых, через тонкий диэлектрический контакт (см. рис. 141) сверхпроводящий ток может протекать и при отсутствии разности потенциалов на контакте и, во-вторых, при наличии постоянной разности потенциалов через контакт протекает переменный ток. Первый эффект называется стационарным эффектом Джозефсона, а второй – нестационарным.

Ясно, что эти явления отличаются от тех, которые наблюдали Л. Эсаки и А. Джайевер, хотя они также осуществляются посредством прохождения электронов через туннельный контакт. Различие заключается в том, что
эффекты Джозефсона обусловливаются туннелированием сверхпроводящих электронных пар, а в опытах Эсаки и Джайевера наблюдалось туннелирование одиночных электронов

Как было отмечено выше, важнейшей особенностью состояния движения сверхпроводящих электронных пар является наличие фазовой когерентности. Кроме того, сверхпроводящие электронные пары являются Бозе-частицами и, следовательно, в их движении должны наблюдаться явления, аналогичные явлениям интерференции взаимно когерентных волн в оптике. Этими двумя обстоятельствами и обусловливаются эффекты Джозефсона.

При наличии сверхпроводящего тока по обе стороны контакта в сверхпроводящем проводнике существуют взаимно когерентные волны куперовских пар с одинаковой частотой $\omega = E/\hbar$. Ясно, что при туннелировании через контакт энергия, а следовательно, и частота куперовской пары не изменяются, изменяется лишь фаза. Поэтому
прошедшая через контакт волна интерферирует с волной на другой стороне контакта. Сила тока, прошедшего через контакт, зависит от разности фаз

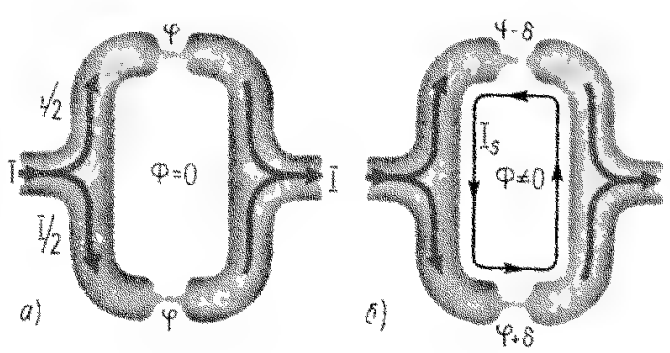
В наиболее благоприятных условиях интерференции ток достигает максимального значения, которое определяется свойствами контакта и в первую очередь его толщиной. Таким образом, через контакт при нулевой разности потенциалов между его сторонами течет постоянный сверхпроводящий ток. В этом состоит стационарный эффект Джозефсона.

Нестационарный эффект Джозефсона объясняется биениями, возникающими при интерференции взаимно когерентных волн с близкими частотами.

При прохождении контакта, на который наложена разность потенциалов U, энергия куперовской пары изменяется на $2eU$ и, следовательно, на другой стороне контакта происходит интерференция двух взаимно когерентных волн, частоты которых отличаются на $\Delta\omega = 2eU/\hbar$. При интерференции возникают биения амплитуды суммарной волны с частотой $\Delta\omega$, которые означают, что через контакт протекает переменный ток. Таким образом, через контакт, находящийся под напряжением U, протекает переменный сверхпроводящий ток частоты $\Delta\omega = 2eU/\hbar$. В этом состоит нестационарный эффект Джозефсона. Заметим, что напряжению $U = 1$ мкВ соответствует частота $\nu = \Delta\omega/(2\pi) = 483{,}6$ МГц.

Для осуществления эффектов Джозефсона не обязательно создавать контакт из диэлектрика. Аналогичный эффект наблюдается, когда проводники соединены тонкой перемычкой (мостиком или контактом) или тонким слоем металла в нормальном состоянии или полупроводника. Такие связи между сверхпроводниками называются *слабыми*. Сверхпроводники вместе со слабыми связями между ними называются *слабосвязанными сверхпроводниками*.

Переменный ток на контакте излучает фотоны с энергией $\hbar\Delta\omega = 2eU$, которые можно детектировать. Следовательно, можно с большой точностью изучить зависимость частоты излучения от разности потенциалов и вычислить с той же точностью зна-



145

Слабосвязанный сверхпроводник как квантовый интерферометр

чение $e/\hbar$. Это отношение двух фундаментальных констант таким методом найдено с большой точностью, которая значительно превосходит точность измерения другими методами, поскольку частота является точно измеряемой величиной. Имеет место и обратный эффект. При поглощении излучения на контакте возникает дополнительная разность потенциалов.

Квантовые интерферометры. В строгой теории эффекта Джозефсона показывается, что сила тока, идущего через контакт, определяется формулой

$$I = I_0 \sin\varphi, \tag{70 8}$$

где I_0 – максимальный ток, который может протекать через контакт при отсутствии разности потенциалов между его сторонами; φ – изменение фазы волны сверхпроводящих электронных пар на контакте. Если сила тока в контуре контролируется сторонней ЭДС, то φ автоматически подстраивается под силу тока I, а I_0 является в (70.8) постоянной величиной, определяемой свойствами контакта.

Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, включенное в цепь, по которой протекает ток I (рис. 145, *а*). Ток протекает через слабые связи без приложения внешнего напряжения на них при условии $I < 2I_0$, где I_0 – максимальный ток, который может пройти через каждый контакт в отсутствие внешнего напряжения. Разность фаз, возникающая на контакте, обозначена φ. Слабые связи предполагаются идентичными. Угол φ связан с током I соотношением

$$I = 2I_0 \sin\varphi. \tag{70 9}$$

Если площадь, ограниченная внутренней поверхностью кольцевого контура, начинает пронизываться магнитным потоком Φ [ср. рис. 140 и формулу (70 4)], то в контуре возникает индуцированный сверхпроводящий ток I_c, а на контактах – дополнительная разность фаз δ, имеющая разные знаки на контактах, потому что ток I_c в одном контакте совпадает по направлению с током $I/2$ через контакт, а в другом контакте имеет противоположное направление (рис. 145, *б*). Дополнительная разность фаз δ определяется соотношением (70.8), записанным для каждого из контактов:

$$\begin{aligned} I/2 + I_c &= I_0 \sin(\varphi + \delta), \\ I/2 - I_c &= I_0 \sin(\varphi - \delta). \end{aligned} \tag{70.10}$$

Волны электронных сверхпроводящих пар теперь при соединении интерферируют с разностью фаз 2δ. Полный ток I, протекающий через систему, с учетом интерференции равен

$$\begin{aligned} I &= I_0 \sin(\varphi + \delta) + I_0 \sin(\varphi - \delta) = \\ &= 2I_0 \sin\varphi \cos\delta. \end{aligned} \tag{70.11}$$

Условие (70.4) фазовой когерентности сверхпроводящего тока в кольце с учетом разности фраз 2δ, возникающей на контактах, принимает вид

$$[m/(N_c q\hbar)] \oint_L \mathbf{j}_c \cdot d\mathbf{r} + (2q/\hbar) \oint_L \mathbf{A}\, d\mathbf{r} + 2\delta = 2\pi n. \tag{70 12}$$

По тем же причинам, что и в выводе уравнения (70.6) из (70.4), убеждаемся, что первый интеграл слева в

(70.12) равен нулю, а само равенство с учетом (70.6) принимает вид

$$(2q/\hbar)\,\Phi + 2\delta = 2\pi n, \qquad (70\,13)$$

$$\delta = \pi(n + \Phi/\Phi_0). \qquad (70.14)$$

где квант магнитного потока Φ_0 определен в (70.7).

Формула (70.11) учитывает интерференцию не посредством суперпозиции волн, а непосредственно в виде сложения интенсивностей (т. е. сил токов) с учетом соответствующих разностей фаз Поэтому I в этой формуле должна быть положительной и, поскольку ограничений на δ никаких нет, вместо $\cos\delta$ в ней надо писать $|\cos\delta|$ Учитывая, что

$$|\cos(\pi n + \pi\Phi/\Phi_0)| = |\cos[\pi|\Phi|/\Phi_0]|, \qquad (70\,15)$$

запишем окончательно формулу (70.11) в виде

$$I = I_0 \sin\varphi\,|\cos[\pi|\Phi|/\Phi_0]|. \qquad (70\,16)$$

При увеличении магнитного потока $|\Phi|$ ток, протекающий через слабосвязанный сверхпроводник указанного типа, испытывает колебания с периодом кванта магнитного потока.

Это позволяет использовать такие устройства (сквиды) для чрезвычайно точного измерения слабых магнитных полей (до 10^{-18} Тл), малых токов (до 10^{-10} А), малых напряжений (до 10^{-15} В). Слабосвязанные сверхпроводники используются также в качестве быстродействующих элементов логических устройств ЭВМ, детекторов СВЧ, в усилителях и других электронных приборах.

Высокотемпературная сверхпроводимость. Весной 1986 г. Г. Беднорз и А. Мюллер сообщили об открытии ими сверхпроводимости в соединении оксида лантана, бария и меди с критической температурой примерно 33 К. Наиболее важным в этом открытии было не повышение критической температуры примерно на 10 К после 13 лет безуспешных попыток повысить ее хотя бы на 1 К, а открытие новых сверхпроводниковых материалов, относящихся к керамикам. Исследование керамических материалов позволило Р. Чу уже через полгода открыть сверхпроводимость оксида иттрия, бария и меди с критической температурой выше 90 К Это означало возможность крупномасштабных технологических применений сверхпроводимости выше точки кипения азота (77 К), когда эти применения становятся экономически оправданными. После этого в область исследований высокотемпературной сверхпроводимости устремилось большое число исследователей во всех странах. В 1987 г. в периодических журналах было опубликовано свыше 1000 работ по этим вопросам, проведено несколько конференций, много совещаний и т. д. Осенью 1987 г. Беднорзу и Мюллеру за открытие высокотемпературной сверхпроводимости была присуждена Нобелевская премия по физике.

В работах 1987 г. были установлены важные экспериментальные факты: высокотемпературная сверхпроводимость свойственна материалам с содержанием меди; она обусловлена спаренными носителями зарядов (дырками); она очень чувствительна к содержанию кислорода в материалах и не допускает замещения меди другим элементом; исследования изотопического эффекта ставят под вопрос фононный механизм спаривания.

В течение 1988 г. в работах по высокотемпературной сверхпроводимости приняла участие значительная часть ученых, ранее занятых в других областях исследования. Этим работам во всех ведущих странах были предоставлены значительные фи-

нансовые средства. Исследование десятков тысяч соединений на основе меди позволило найти новые высокотемпературные сверхпроводящие материалы и поднять критическую температуру до 125 К. Во всех полученных сверхпроводниках носителями заряда являются дырки. Интенсивные теоретические исследования не позволили получить какие-либо надежные результаты по выяснению механизма наблюдаемой высокотемпературной сверхпроводимости. Таким образом в исследованиях по сверхпроводимости в течение 1988 гг. не произошло каких-либо принципиальных событий. Принципиальное событие произошло в январе 1989 г., когда группа японских ученых из университета Токио объявила об открытии нового класса сверхпроводников с критической температурой 20 К. В отличие от известных до этого керамических сверхпроводников на основе меди, открытых Беднорзом и Мюллером, носителями заряда в которых являются дырки, у нового класса сверхпроводников носителями являются электроны. Важность открытия этого класса сверхпроводников связывается с надеждами построить правильную теоретическую модель для сверхпроводников на основе меди и найти сверхпроводящие материалы с критической температурой выше 125 К.

Сверхпроводники Беднорза–Мюллера $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_{4-y}$ были получены в результате частичного замещения в соединении La_2CuO_4 трехвалентного лантана двухвалентным барием или стронцием. Полученный японскими авторами электронный сверхпроводник имеет состав $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, где в качестве лантаноида Ln может быть один из легких трехвалентных лантаноидов – празеодим, неодим или самарий, т. е. в соединении Ln_2CuO_4 один из указанных легких лантаноидов замещается также легким лантаноидом – церием. Вскоре после японского сообщения группа исследователей университета Калифорнии, Сан Диего, объявила об электронной сверхпроводимости в соединениях $(Nd, Pr)_{2-x}ThCuO_{4-y}$ и $Eu_{2-x}Ce_xCu_{4-y}$. Это показывает, что электронные сверхпроводники получаются в результате частичного замещения в соединении вида $LnCuO_4$ трехвалентного лантаноида четырехвалентным лантаноидом.

Кристаллическая структура электронных сверхпроводников аналогична кристаллической структуре дырочных сверхпроводников Беднорза и Мюллера. Единственное отличие состоит в том, что в электронном сверхпроводнике каждый атом меди связан с четырьмя атомами кислорода, а в дырочном сверхпроводнике каждый атом меди связан с шестью атомами кислорода.

Знак носителей определялся по знаку коэффициента Холла. Однако связь коэффициента Холла со знаком носителей довольно сложная в твердых телах со сложной структурой зон, которая существует в сверхпроводниках на основе меди. Другим методом определения знака носителей является измерение коэффициента Зеебека, который характеризует возникающую в образце разность потенциалов при создании в нем градиента температур. Измерения показали, что знак коэффициента Зеебека в новых сверхпроводниках меняется на обратный в сравнении со знаком в дырочных сверхпроводниках. Это также служит достаточно надежным подтверждением, что носители заряда в новых сверхпроводниках – электроны.

14

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В АТОМНОЙ ФИЗИКЕ

71 Релятивистские волновые уравнения

72 Релятивистские эффекты в атомной физике

73 Физические свойства вакуума

Релятивистские эффекты возникают не только при скоростях зарядов, близких к скорости света Они существуют и при малых скоростях зарядов. Например, порождение магнитного поля движущимся зарядом является релятивистским эффектом независимо от скорости заряда, спин электрона имеет релятивистское происхождение и существует независимо от скорости заряда и т д. Релятивистские эффекты в атомной физике существуют и при нерелятивистских скоростях электронов в атомах.

71. Релятивистские волновые уравнения

Описывается формальный метод получения релятивистских волновых уравнений, обсуждаются уравнения Клейна Гордона и Дирака и свойства их решений

Область релятивистских эффектов в атомной физике. Скорость большинства электронов в атоме сравнительно невелика. Например, в атоме гелия скорость электронов равна примерно 0,02 скорости света Однако на внутренних оболочках тяжелых атомов скорость электронов значительно увеличивается и составляет уже несколько десятых скорости света. При этих условиях изменение массы электрона становится заметным и должно быть принято во внимание.

Однако даже при малых скоростях электрона для многих явлений атомной физики приходится принимать во внимание релятивистские эффекты. Наиболее важной величиной, имеющей релятивистскую природу, является спин, который надо принимать во внимание независимо от скорости частиц.

Последовательный учет спина возможен только в рамках релятивистской теории. Многие вопросы взаимодействия атомов с внешними полями, частицами и т. д. требуют также релятивистского рассмотрения.

Общие замечания о релятивистских уравнениях. Принцип относительности требует, чтобы уравнения, которые описывают явления природы и выражают их законы, имели одинаковый вид во всех системах координат. Иначе говоря, эти уравнения должны быть ковариантными при переходе от одной системы координат к другой по формулам преобразования координат. Если некоторое уравнение ковариантно относительно преобразований Лоренца, то оно является релятивистским, справедливым во всех инерционных системах координат.

Если же уравнение ковариантно относительно преобразований Галилея, то оно является нерелятивистским уравнением, справедливым лишь при скоростях движения, много меньших скорости света. Это обусловлено тем, что сами преобразования Галилея от одной инерциальной системы координат к другой справедливы лишь тогда, когда относительная скорость систем координат мала.

Уравнение Шредингера (16.16) сохраняет свой вид лишь при преобразовании Галилея Это видно непосредственно, если учесть, что из преобразований Галилея

$$x' = x - vt, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = t \qquad (71.1)$$

сразу следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial y'^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z'^2}. \qquad (71.2)$$

Тогда

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + E_п\right)\Psi \qquad (71\ 3)$$

превращается в новой системе координат (штрихованной) в уравнение

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t'} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + E_п\right)\Psi, \qquad (71\ 4)$$

т. е. сохраняет свой вид. Напомним, что штрихованные аргументы функций в (71.4) получаются из нештрихованных аргументов в уравнении (71.3) по формулам (71.1).

Преобразования Лоренца имеют вид

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z,$$

$$t' = \frac{t - (v/c^2)\,x}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad (71\,5)$$

Если (71.3) преобразовать к штрихованным величинам с помощью (71.5), то в результате получается уравнение, совершенно не похожее на (71.3). Это и и означает, что уравнение Шредингера (71.3) нековариантно относительно преобразований Лоренца и, следовательно, не является релятивистским уравнением. Это можно увидеть и непосредственно без проведения преобразования следующим образом. Время t' и координата x' входят в преобразование Лоренца (71.5) совершенно симметрично. Это особенно отчетливо видно, если вместо переменной t пользоваться переменной $x_4 = ict$ и записать первое и четвертое уравнения (71 5) в виде

$$x' = \frac{x + (iv/c)\,x_4}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

$$x'_4 = \frac{x_4 - (-iv/c)\,x}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \qquad (71\,6)$$

Координаты y и z в преобразованиях (71.5) выделены благодаря специальному выбору направления координатных осей по отношению к направлению относительной скорости систем координат. Координаты y и z эквивалентны координате x. Из (71.6) видно, что координаты и время входят в преобразование Лоренца совершенно симметрично. Отсюда следует, что в релятивистски инвариантном дифференциальном уравнении производные по времени и по координатам должны входить равноправно, в частности они должны иметь одинаковый порядок.

В уравнение же (71.3) входят первая производная по времени и вторые производные по координатам. Такое уравнение не может быть релятивистски инвариантным.

Запишем уравнение Шредингера (71.3) в операторной форме:

$$\hat{E}\,\Psi = \hat{H}\,\Psi, \qquad (71.7)$$

где $\hat{E}$ – оператор полной энергии, $\hat{H}$ – оператор Гамильтона. Формально уравнение Шредингера может быть получено следующим образом. Запишем нерелятивистское соотношение, которое существует между энергией частицы, ее импульсом и потенциальной энергией:

$$E = p^2/(2m) + E_{\text{п}}, \qquad (71\,8)$$

где $p^2/(2m)$ – кинетическая энергия частицы, $E_{\text{п}}$ – ее потенциальная энергия. Заменим в соотношении (71.8) классические величины операторами, которые в квантовой механике представляют соответствующие величины:

$$E \to \hat{E} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \to \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla,$$

$$E_{\text{п}} \to \hat{E}_{\text{п}} = E_{\text{п}}. \qquad (71.9)$$

В результате вместо (71.8) между классическими величинами получается равенство между операторами

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_{\text{п}}. \qquad (71.10)$$

Применяя обе части равенства (71.10) к волновой функции Ψ, находим уравнение Шредингера (71.3), нерелятивистский характер которого является следствием нерелятивистского характера соотношения (71.8) между классическими величинами. Указанный метод перехода от классических соотношений к квантовым уравнениям может быть обобщен для получения релятивистски инвариантных квантовых уравнений.

Уравнение Клейна–Гордона. Релятивистское соотношение, связываю-

щее полную энергию частицы с ее импульсом и массой покоя частицы, имеет вид

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4, \qquad (71.11)$$

где m_0 – масса покоя частицы. Заменив в (71.11) величины E и p операторами (71.9), получаем уравнение для частицы, движущейся в отсутствие внешних полей:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \left(-c^2 \hbar^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4\right) \Psi. \qquad (71.12)$$

Оно является релятивистски инвариантным, поскольку получено из релятивистского соотношения (71.11). Это становится очевидным, если уравнение (71.2) разделить на $c^2 \hbar^2$, перенести все члены в левую часть и ввести обозначение $k_0^2 = m_0^2 c^2/\hbar^2$:

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - k_0^2 \Psi = 0. \qquad (71.13)$$

Первые два члена совпадают с соответствующими членами волнового уравнения Даламбера, релятивистская инвариантность которого хорошо известна из электродинамики. Релятивистская инвариантность члена $k_0^2 \Psi$ очевидна, поскольку это скаляр: $k_0 = \text{const}$. Уравнение (71.13) называют уравнением Клейна – Гордона.

Для того чтобы получить выражение для плотности заряда и плотности тока, можно поступить аналогично тому, как это было сделано в нерелятивистской теории при выводе формул (16.20). Умножим (71.13) слева на Ψ^* и вычтем из него почленно комплексно-сопряженное уравнение:

$$\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^* - \frac{1}{c^2}\left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial t^2}\right) = 0. \qquad (71.14)$$

Учитывая, что

$$\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^* = \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \qquad (71.15а)$$

$$\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right), \qquad (71.15б)$$

и вводя обозначения

$$\rho = \frac{\imath q \hbar}{2 m_0 c^2}\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right) \quad (q = -e), \qquad (71.16)$$

$$\mathbf{j} = \frac{\imath q \hbar}{2 m_0}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi), \qquad (71.17)$$

можно уравнение (71.14) переписать:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \qquad (71.18)$$

Уравнение (71.18) совпадает с уравнением сохранения заряда в электродинамике, если под $\mathbf{j}$ понимать плотность тока, а под ρ – плотность заряда. Отсюда можно заключить, что выражения для плотности заряда и плотности тока для уравнения Клейна–Гордона даются формулами (71.16) и (71.17).

Выражение (71.17) для плотности тока совпадает с формулой (16.20а) для плотности тока в нерелятивистской теории. Выражение же (71.16) не совпадает с соответствующим выражением (16.20б) нерелятивистской теории. Однако в нерелятивистском случае, когда $v \ll c$, такое совпадение имеет место. Чтобы в этом убедиться, заметим, что при малых скоростях

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m_0 c^2\left(1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} + \ldots\right),$$

и поэтому с точностью до величины второго порядка относительно (v/c)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} e^{-\imath E t/\hbar} \Psi_0(\mathbf{r}) = -\imath \frac{E}{\hbar} \Psi =$$

$$= -i\frac{m_0 c^2}{\hbar}\Psi, \qquad (71.19)$$

благодаря чему (71.16) принимает вид

$$\rho \approx q\,\Psi^*\Psi, \qquad (71.20)$$

что совпадает с нерелятивистской формулой (16.20б). Таким образом, как и нужно было ожидать, релятивистские формулы в случае $v \ll c$ переходят в нерелятивистские формулы.

Однако релятивистская формула (71.16) для плотности заряда приводит к следующей трудности. Из смысла плотности заряда следует, что отношение плотности заряда к единичному заряду q должно дать концентрацию частиц

$$N = \frac{\rho}{q} = \frac{i\hbar}{2m_0 c^2}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right). \qquad (71.21)$$

По физическому смыслу концентрации частиц ясно, что она должна быть неотрицательной величиной. Между тем уравнение Клейна–Гордона является уравнением второго порядка по времени и, следовательно, Ψ и $\partial\Psi/\partial t$ в некоторой точке могут быть заданы независимо. Это значит, что N может быть и отрицательной. Следовательно, выражение (71.21) нельзя рассматривать как концентрацию частиц. Поэтому в течение ряда лет уравнение Клейна–Гордона не получало признания в качестве уравнения для описания поведения частиц. В дальнейшем стало ясно, что его можно рассматривать как уравнение квантовой теории поля и избежать трудности с отрицательной плотностью.

Дирак Поль Адриен Морис
(1902–1984)
Английский физик, один из создателей квантовой теории. Разработал релятивистскую теорию электрона, внес большой вклад в развитие квантовой теории поля, квантовой статистики, квантовой теории излучения

Волновая функция в уравнении Клейна–Гордона имеет лишь одну компоненту, т. е. является скаляром. Если у волновой функции несколько компонент, то у частицы, к которой относится эта волновая функция, кроме степеней свободы, связанных с перемещениями частицы, имеются внутренние степени свободы. Эти внутренние степени свободы представляют ее спин. То, что волновая функция в уравнении Клейна–Гордона имеет лишь одну компоненту, означает отсутствие у частицы внутренних степеней свободы, т. е. спина. Или, иначе, спин частицы, описываемой уравнением Клейна–Гордона, равен нулю. Такие частицы часто называют *скалярными*. Поскольку спин электрона равен 1/2, уравнение Клейна–Гордона неприменимо для электрона. По-видимому, оно пригодно для π-мезонов, спин которых равен нулю. Трудность с отрицательной плотностью частиц при этом преодолевается методами квантовой теории поля.

Уравнение Дирака. Трудность с отрицательной концентрацией частиц и неприменимость уравнения Клейна-Гордона к частицам со спином 1/2 заставляет искать другое уравнение, которое было бы пригодно для электрона. Такое уравнение было получено Дираком.

Для того чтобы избежать трудностей с отрицательной концентрацией

частиц, необходимо избежать наличия производных по времени в выражении для плотности заряда. Но это возможно лишь в том случае, когда само волновое уравнение содержит только первую производную по времени. Пользуясь требованием релятивистской инвариантности, заключаем, что и производные по координатам должны также входить в уравнение только в виде первых производных. Принцип суперпозиции состояний требует, чтобы уравнение было линейным. В результате получается, что искомое волновое уравнение должно быть линейным дифференциальным уравнением первого порядка как по времени, так и по пространственным координатам.

Чтобы его получить, естественно воспользоваться приемом, с помощью которого было получено уравнение Клейна–Гордона, но при этом учесть только что изложенные выводы. Исходим из релятивистского соотношения между полной энергией и импульсом (71.11), которое удобно записать в виде

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}. \qquad (71.22)$$

Если от этого уравнения перейти к операторному равенству по формулам (71.9), то получающееся уравнение будет уравнением первого порядка относительно времени, но не относительно производных по координатам, поскольку оператор производных входит под знак корня. Чтобы освободиться от этой трудности, необходимо произвести «линеаризацию» правой части уравнения (71.22) посредством «извлечения» корня. Введем обозначения

$$p_0 = m_0 c, \quad p_1 = p_x, \quad p_2 = p_y, \quad p_3 = p_z \qquad (71.23)$$

и напишем формально

$$E = c \sum_{\mu=0}^{3} \alpha_\mu p_\mu, \qquad (71.24)$$

где α_μ пока не определены. Эти величины должны быть выбраны так, чтобы после возведения обеих частей равенства (71.24) в квадрат получилось релятивистское соотношение между энергией и импульсом в виде (71.11). Требование перехода соотношения (71.24) после его квадрирования в соотношение (71.11) дает условия, которым должны удовлетворять α_μ. Возводя обе части равенства (71.24) в квадрат, находим

$$E^2 = c^2 \sum_{\mu'} \sum_{\mu} \alpha_\mu \alpha_\mu \, p_\mu p_{\mu'} =$$

$$= (c^2/2) \sum_{\mu,\,\mu} (\alpha_\mu \alpha_\mu + \alpha_\mu \alpha_\mu) p_\mu p_{\mu'}. \qquad (71.25)$$

Чтобы правая часть (71.25) совпала с правой частью уравнения (71.11), которое удобно записать в виде

$$E^2 = c^2 (p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2), \qquad (71.26)$$

необходимо, чтобы α_μ удовлетворяли следующим соотношениям:

$$\alpha_\mu \alpha_\mu + \alpha_\mu \alpha_\mu = 2\,\delta_{\mu\mu'}, \qquad (71.27)$$

т. е. α_μ, α_μ должны антикоммутировать друг с другом при разных значениях индексов μ и μ':

$$\alpha_\mu \alpha_\mu = -\alpha_{\mu'} \alpha_\mu \quad (\mu \neq \mu'). \qquad (71.28а)$$

Квадрат каждой из величин α_μ должен быть равен единице:

$$\alpha_\mu^2 = 1. \qquad (71.28б)$$

Вообще говоря, для того чтобы оперировать с соотношением (71.24), не обязательно иметь явный вид величин α_μ. Достаточно знать соотношения (71.28), которым эти величины удовлетворяют. Однако явный вид величин α_μ часто бывает полезен для решения конкретных задач. Дирак предложил в качестве α_μ взять следу-

ющие четырехрядные матрицы:

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{71.29}$$

$$\alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Непосредственным перемножением и сложением матриц (71.29) нетрудно убедиться, что они удовлетворяют соотношениям (71.28), понимая, что в их правой части стоит единичная матрица. Например, для α_1 имеем

$$\alpha_1^2 + \alpha_1^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Действительно,

$\alpha_1^2 = I$,

где I – единичная четырехрядная матрица:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{71.30}$$

Аналогично, для α_2 и α_3 соотношение (71.27) принимает вид

$$\alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

т. е. действительно

$$\alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_2 = 0,$$

где под 0 понимается нулевая матрица:

$$0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{71.31}$$

Нетрудно проверить, что матрицы α_μ являются эрмитовыми матрицами, для которых $\alpha_\mu^+ = \alpha_\mu$, где операция эрмитова сопряжения означает перестановку элементов матрицы в другие места, симметричные относительно главной диагонали, и взятие комплексного сопряжения к этим элементам. Например,

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}^+ = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix}$$

С учетом (71.24) уравнение Дирака для свободной частицы может быть записано следующим образом:

$$\left[\hat{E} - c \sum_\mu \alpha_\mu \hat{p}_\mu\right] \Psi = 0 \tag{71.32}$$

Поскольку α_μ – четырехрядные матрицы, волновая функция Ψ в (71.32) должна иметь четыре компоненты, которые удобно записать в виде столбца:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}. \tag{71.33}$$

Поэтому уравнение Дирака (71.32) является системой четырех линейных уравнений относительно четырех компонент волновой функции Ψ. Произведя перемножения на матрицы α_μ, указанные в (71.32), можно эту систему уравнений записать в виде

$$\begin{aligned}
&(\hat{E} - m_0 c^2)\,\Psi_1 - c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\,\Psi_4 - \\
&- c\hat{p}_z\,\Psi_3 = 0, \\
&(\hat{E} - m_0 c^2)\,\Psi_2 - c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\,\Psi_3 + \\
&+ c\hat{p}_z\,\Psi_4 = 0, \\
&(\hat{E} + m_0 c^2)\,\Psi_3 - c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\,\Psi_2 - \\
&- c\hat{p}_z\,\Psi_1 = 0, \\
&(\hat{E} + m_0 c^2)\,\Psi_4 - c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\,\Psi_1 + \\
&+ c\hat{p}_z\,\Psi_2 = 0
\end{aligned} \tag{71.34}$$

Уравнение Дирака (71.32) удобно также переписать по-другому. Введем векторную матрицу $\boldsymbol{\alpha}$, компонентами которой по осям координат являются α_1, α_2, α_3, т. е.

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \tag{71.35}$$

Тогда [см. (71.32)]

$$[\hat{E} - c(\boldsymbol{\alpha}\,\hat{\mathbf{p}}) - m_0 c^2\,\rho_3]\,\Psi = 0, \tag{71.36}$$

где матрица α_0 обозначена через ρ_3, как это принято ($\rho_3 = \alpha_0$). Выписывая в явном виде операторы $\hat{E}$ и $\hat{\mathbf{p}}$, имеем

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi - \frac{c\hbar}{i}(\boldsymbol{\alpha}\,\nabla)\,\Psi - m_0 c^2\,\rho_3\,\Psi = 0 \tag{71.37}$$

Эрмитова сопряженная волновая функция

$$\Psi^* = (\Psi_1^*,\ \Psi_2^*,\ \Psi_3^*,\ \Psi_4^*). \tag{71.38}$$

Сопряженная волновая функция Ψ^* ставится слева от четырехрядных матриц, чтобы соблюсти правила умножения матриц. Кроме того, необходимо везде перейти к комплексно-сопряженным величинам. Поэтому уравнение (71.37) относительно сопряженной функции имеет вид

$$+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi^+ + \frac{c\hbar}{i}(\nabla\,\Psi^+ \cdot \boldsymbol{\alpha}) - m_0 c^2\,\Psi^+ = 0. \tag{71.39}$$

Расписав это уравнение по компонентам, получим систему уравнений, которая совпадает с системой (71.34), если в последней перейти к комплексно-сопряженным величинам.

Для того чтобы получить выражения для плотности заряда и плотности тока, умножим уравнение (71.39) справа на $(iq/\hbar)\,\Psi$, а уравнение (71.37) – слева на $(iq/\hbar)\,\Psi^+$ и из первого уравнения вычтем второе уравнение. В результате получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}(q\,\Psi^+\,\Psi) + \operatorname{div}(qc\,\Psi^+\,\boldsymbol{\alpha}\,\Psi) = 0 \quad (q = -e), \tag{71.40}$$

которое имеет вид уравнения непрерывности в классической электродинамике. Отсюда заключаем, что выражения для плотности заряда и тока записываются следующим образом:

$$\rho = q\,\Psi^+\,\Psi, \tag{71.41а}$$

$$\mathbf{j} = qc\,\Psi^+\,\boldsymbol{\alpha}\,\Psi. \tag{71.41б}$$

Эти выражения для плотности заряда и тока сохраняют свой вид и при наличии внешнего поля, поскольку в этом случае в левую часть уравнений (71.37) и (71.39) добавляется соответствующий член, который после умножения уравнений на сопряженную функцию и вычитания сокращается.

Из выражения (71.41а) находим концентрацию частиц:

$$N = \rho/q = \Psi^+\,\Psi = (\Psi_1^*, \Psi_2^*, \Psi_3^*, \Psi_4^*) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \tag{71.42}$$

$$= \Psi_1^*\,\Psi_1 + \Psi_2^*\,\Psi_2 + \Psi_3^*\,\Psi_3 + \Psi_4^*\,\Psi_4.$$

Это неотрицательная величина. Значит, трудность с отрицательной энергией, свойственная уравнению Клейна–Гордона, преодолена.

Чтобы выяснить, чему равен спин частиц, описываемых уравнением Дирака, рассмотрим частицу, движущуюся в центрально-симметричном поле. В этом случае потенциальная энергия частицы зависит только от расстояния r до центра, т. е. имеет вид $E_{\text{п}}(r)$. Уравнение Дирака при наличии центрально-симметричного поля $E_{\text{п}}(r)$ получается из (71.36) с добавлением члена, представляющего потенциальную энергию:

$$[\hat{E} - c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}) - m_0 c^2\,\rho_3 - E_{\text{п}}]\,\Psi = 0. \tag{71.43}$$

Гамильтониан частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, записывается следующим образом:

$$\hat{H} = c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}) + m_0 c^2\,\rho_3 + E_{\text{п}}(r). \tag{71.44}$$

Некоторая величина является интегралом движения в том случае, если представляющий ее оператор коммутирует с гамильтонианом. Рассмотрим орбитальный момент импульса частицы

$$\hat{\mathbf{L}}_l = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \tag{71.45}$$

при движении с гамильтонианом (71.44). Вычислим коммутатор $\hat{L}_{lz}$ с $\hat{H}$:

$$\hat{H}\,\hat{L}_{lz} - \hat{L}_{lz}\,\hat{H} = (c\hbar/i)\,(\alpha_1\,\hat{p}_y - \alpha_2\,\hat{p}_x) \neq 0. \tag{71.46}$$

Таким образом, коммутатор орбитального момента $\mathbf{L}_l$ с гамильтонианом не равен нулю. Это означает, что орбитальный момент частицы, описываемой уравнением Дирака, не сохраняется. Следовательно, частица имеет внутренний момент, или спин. В центрально-симметричном поле сохраняется полный момент частицы, т. е. сумма ее орбитального момента и спина. Нетрудно проверить, что с гамильтонианом (71.44) коммутирует оператор

$$\mathbf{L}_j = \mathbf{L}_l + (\hbar/2)\,\boldsymbol{\sigma}, \tag{71.47}$$

где $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – векторная четырехрядная матрица, компоненты которой

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \qquad (71.48)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Оператор

$$\hat{\mathbf{L}}_s = (\hbar/2)\,\boldsymbol{\sigma} \qquad (71.49)$$

является оператором спина. Собственные значения Z-й составляющей оператора спина равны $\pm\hbar/2$:

$$\hat{\mathbf{L}}_s \Psi = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ -\Psi_2 \\ \Psi_3 \\ -\Psi_4 \end{pmatrix}. \qquad (71.50)$$

Отсюда замечаем, что спин частиц, описываемых уравнением Дирака, равен $^1/_2$. Квадрат полного спина

$$\hat{L}_s^2 = (\hbar^2/4)\,(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = s(s+1)\,\hbar^2 = 3\hbar^2/4, \quad s = 1/2. \qquad (71.51)$$

Поэтому уравнение Дирака применимо для электрона. Кроме того, это уравнение применимо для нейтрона и протона, спин которых также равен 1/2.

Все правила вычислений, которые были изложены в нерелятивистской квантовой теории, сохраняют свою силу и для волновых функций Дирака, имеющих четыре компоненты. Математически наличие четырех компонент у волновой функции проявляется в том, что в вычислениях возникают дополнительные суммирования по индексам этих компонент. Например, условие нормировки волновой функции имеет вид

$$\int \Psi^+ \Psi \, \mathrm{d}V = 1. \qquad (71.52)$$

В компонентах это условие записывается следующим образом:

$$\int (\Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2 + \Psi_3^* \Psi_3 + \Psi_4^* \Psi_4)\mathrm{d}V = 1, \qquad (71.53)$$

т. е. добавляется суммирование по индексам компонент волновой функции.

Вычислим среднее значение Z-й проекции спина. По определению среднего,

$$\langle L_{sz} \rangle = \int \Psi^+ \hat{L}_{sz} \Psi \, \mathrm{d}V = (\hbar/2) \times$$
$$\times \int \Psi^+ \sigma_z \Psi \, \mathrm{d}V = (\hbar/2) \int (\Psi_1^* \Psi_1 -$$
$$- \Psi_2^* \Psi_2 + \Psi_3^* \Psi_3 - \Psi_4^* \Psi_4)\, \mathrm{d}V, \qquad (71.54)$$

где использовано выражение σ_z по (71.48). В вычисление снова вошло суммирование по компонентам волновой функции.

Из (71.50) и (71.54) можно заключить, что компоненты Ψ_1 и Ψ_3 описывают состояние электрона, в котором его спин имеет составляющую в направлении положительных значений оси Z, а компоненты Ψ_2 и Ψ_4 описывают состояние электрона со спином в направлении отрицательных значений оси Z. Вообще говоря, обычно электрон находится в суперпозиции состояний и все четыре компоненты волновой функции отличны от нуля.

Так как уравнение Дирака получено из релятивистски инвариантного соотношения (71.22), то представляется вероятным, что оно релятивистски инвариантно. Это утверждение

может быть строго доказано Из требования инвариантности уравнения Дирака относительно преобразований Лоренца могут быть получены правила преобразования волновой функции при преобразованиях Лоренца. Оказывается, что компоненты волновой функции преобразуются при этом друг через друга. Однако соответствующих вычислений мы здесь приводить не будем.

Волновая функция свободного электрона. В качестве примера четырехкомпонентной волновой функции рассмотрим волновую функцию свободного электрона

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \qquad (71.55)$$

Не ограничивая общности, можно считать, что электрон **движется** вдоль оси Z, и положить:

$$p_x = p_y = 0, \quad p_z \neq 0. \qquad (71.56)$$

По аналогии с формулой (25.24а) для нерелятивистского случая будем искать решение для каждой компоненты в виде плоских волн:

$$\Psi_i(\mathbf{r}, t) = A\, b_i\, e^{-i(Et - p_z z)/\hbar}, \qquad (71.57)$$

где A – общая для всех компонент нормировочная постоянная. В случае нормировки на длину периодичности L имеем $A = L^{-3/2}$. Коэффициенты b_i определяются из условия, чтобы волновая функция удовлетворяла уравнению Дирака. Равенство

$$\Psi^+ \Psi = A^* A (b_1^* b_1 + b_2^* b_2 + b_3^* b_3 + b_4^* b_4) \qquad (71.58)$$

показывает, что коэффициенты b_i должны удовлетворять следующему условию нормировки:

$$b_1^* b_1 + b_2^* b_2 + b_3^* b_3 + b_4^* b_4 = 1. \qquad (71.59)$$

Подставляя (71.57) в (71.34) и сокращая обе части всех уравнений на общий множитель $A \exp[-i(Et - p_z z)/\hbar]$, находим для определения коэффициентов b_i следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} (E - m_0 c^2) b_1 - c p_z b_3 &= 0, \\ (E - m_0 c^2) b_2 + c p_z b_4 &= 0, \\ (E + m_0 c^2) b_3 - c p_z b_1 &= 0, \\ (E + m_0 c^2) b_4 + c p_z b_2 &= 0. \end{aligned} \qquad (71.60)$$

Однородная система линейных уравнений будет иметь нетривиальное решение, если ее детерминант равен нулю:

$$E^2 - m_0^2 c^4 - c^2 p_z^2 = 0, \qquad (71.61)$$

что является выражением релятивистской связи между полной энергией и импульсом частицы [см. (71.11)]. Из (71.61) следует, что

$$E = \pm c \sqrt{p_z^2 + m_0^2 c^2}, \qquad (71.62)$$

т. е. уравнение Дирака допускает для электрона как положительные полные энергии, так и отрицательные.

В случае $E > 0$

$$E = c \sqrt{p_z^2 + m_0^2 c^2} \qquad (71.63)$$

и получаем следующие два линейно независимых решения:

$$b_1 = (1/\sqrt{2}) \sqrt{1 + m_0 c^2/E}, \quad b_2 = 0, \quad b_3 = (1/\sqrt{2}) \sqrt{1 - m_0 c^2/E}, \quad b_4 = 0, \qquad (71.64а)$$

$$b_1 = 0, \quad b_2 = (1/\sqrt{2}) \sqrt{1 + m_0 c^2/E}, \quad b_3 = 0, \quad b_4 = -(1/\sqrt{2}) \sqrt{1 - m_0 c^2/E}. \qquad (71.64б)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ появляется из условия нормировки (71.59).

В случае $E < 0$

$$E = -c \sqrt{p_z^2 + m_0^2 c^2} \qquad (71.65)$$

и также получается два линейно независимых решения:

$$b_1 = (1/\sqrt{2})\sqrt{1 - m_0 c^2/|E|}, \quad b_2 = 0, \tag{71.66а}$$

$$b_3 = -(1/\sqrt{2})\sqrt{1 + m_0 c^2/|E|}, \quad b_4 = 0,$$

$$b_1 = 0, \quad b_2 = (1/\sqrt{2})\sqrt{1 - m_0 c^2/|E|}, \tag{71.66б}$$

$$b_3 = 0, \quad b_4 = (1/\sqrt{2})\sqrt{1 + m_0 c^2/|E|}.$$

Чтобы выяснить физический смысл состояний а) и б), воспользуемся формулой (71.50) для собственных значений проекций спина на ось Z. Учитывая, что в состоянии а) компоненты Ψ_2 и Ψ_4 обращаются в нуль, а в состоянии б) нулю равны компоненты Ψ_1 и Ψ_3, заключаем, что волновые функции а) описывают состояние, когда спин электрона ориентирован вдоль положительного направления оси Z, а состояние б) соответствует ориентировке спина электрона вдоль отрицательного направления оси Z. Таким образом, четыре линейно независимых решения (71.64) и (71.66) соответствуют четырем возможным комбинациям двух знаков полной энергии электрона и двум возможным направлениям ориентировки спина.

Отрицательные значения полной энергии электрона с первого взгляда представляются не имеющими физического смысла. Однако более глубокий анализ показал физическую содержательность этого понятия и привел к открытию античастицы для электрона, названной *позитроном*.

В нерелятивистском случае, когда $v/c \ll 1$,

$$m_0 c^2/E = \sqrt{1 - v^2/c^2} \approx 1 - v^2/(2c^2), \tag{71.67}$$

и поэтому волновые функции (71.64) и (71.66) принимают с точностью до величин v/c вид для $\mathscr{E} > 0$ и $\mathscr{E} < 0$:

$$b_1 \approx 1, \quad b_2 = 0, \quad b_3 \approx v/(2c), \quad b_4 = 0, \tag{71.68а}$$

$$b_1 = 0, \quad b_2 \approx 1, \quad b_3 = 0, \quad b_4 \approx -v/(2c), \tag{71.68б}$$

$$b_1 \approx v/(2c), \quad b_2 = 0, \quad b_3 = -1, \quad b_4 = 0, \tag{71.69а}$$

$$b_1 = 0, \quad b_2 \approx v/(2c), \quad b_3 = 0, \quad b_4 \approx 1, \tag{71.69б}$$

т. е. в каждом из состояний существенно отличной от нуля является лишь одна компонента. Это, однако, не означает, что в нерелятивистском случае волновая функция из четырехкомпонентной превращается в однокомпонентную волновую функцию и, следовательно, спиновые эффекты пропадают. Дело в том, что отличной от нуля является в каждом из состояний различная компонента. Поэтому при определении, например, среднего значения спина вдоль оси Z принимается во внимание лишь одна компонента волновой функции, но эта компонента различна для различных состояний и приводит к различному результату вычислений. Переход к нерелятивистскому случаю не означает перехода к однокомпонентной волновой функции, а позволяет выяснить относительную роль различных компонент волновой функции в нерелятивистском случае.

Второе замечание, связанное с переходом к нерелятивистскому случаю, заключается в следующем. Из (71.68а) видно, что коэффициенты b_3 и b_4 в нерелятивистском случае имеют относительно коэффициентов b_1 и b_2 порядок v/c по сравнению с единицей. Это означает, что функции Ψ_3 и Ψ_4 в нерелятивистском случае малы по сравнению с функциями Ψ_1 и Ψ_2. Это заключение имеет общий характер, как это непосредственно видно из системы уравнений (71.34): в нерелятивистском случае $E \simeq m_0 c^2$ и, следовательно, Ψ_3 и Ψ_4 малы по сравнению с Ψ_1 и Ψ_2.

72. Релятивистские эффекты в атомной физике

Излагается количественная теория тонкой структуры уровней энергии атома водорода и обсуждаются состояния с отрицательной энергией

Уровни энергии бесспиновой частицы в кулоновском поле. Зависимость массы от скорости приводит к изменению уровней энергии частицы, движущейся в кулоновском поле. Чтобы проанализировать этот релятивистский эффект, рассмотрим бесспиновую частицу, движущуюся в кулоновском поле ядра. Допустим, что масса ядра, вокруг которого движется бесспиновая частица, много больше массы этой частицы. Благодаря этому ядро можно считать неподвижным. Соотношение между полной энергией, импульсом и потенциальной энергией в кулоновском поле имеет вид

$$E = c\sqrt{\hat{p}^2 + m_0^2 c^2} - Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r), \qquad (72.1)$$

где Ze – заряд ядра, e – заряд частицы, m_0 – ее масса покоя. Отсюда получаем операторное равенство

$$[\hat{E} + Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)]^2 = c^2\hat{p}^2 + m_0^2 c^4, \qquad (72.2)$$

которое приводит к уравнению Клейна – Гордона для частицы в кулоновском поле ядра:

$$\left[\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2 + c^2\hbar^2\nabla^2 - m_0^2 c^4\right]\Psi = 0. \qquad (72.3)$$

Полагая

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-i(E+m_0c^2)t/\hbar}, \qquad (72.4)$$

получаем релятивистское уравнение стационарных состояний:

$$\nabla^2\Psi + \frac{1}{c^2\hbar^2}\times\left[(E + m_0c^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2 - m_0^2c^4\Big]\Psi = 0. \qquad (72.5)$$

Здесь E – энергия электрона без энергии, соответствующей массе покоя. Решение этого уравнения проводится аналогично решению нерелятивистского уравнения Шредингера (28.1). Полагая

$$\Psi = R(r)\,Y_l^m(\theta, \varphi), \qquad (72.6)$$

находим для радиальной волновой функции R [см. (30.1)]

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[-A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1) - \alpha^2Z^2}{r^2}\right]R = 0, \qquad (72.7а)$$

где

$$A = \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0c^2}\right)^2\right], \qquad (72.7б)$$

$$2B = \frac{2m_0Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\left(1 + \frac{E}{m_0c^2}\right), \qquad (72.7в)$$

$\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0 c\hbar)$ – постоянная тонкой структуры. Чтобы перейти к нерелятивистскому случаю, надо учесть, что $E \ll m_0c^2$. Поэтому вместо формул (72.7б) и (72.7в) получаем

$$A = -2m_0E/\hbar^2, \quad 2B = 2m_0Ze^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar^2), \qquad (72\,8)$$

что совпадает с выражениями этих величин в нерелятивистской теории [см. (30.2)].

Очевидно, что переход к нерелятивистскому случаю эквивалентен устремлению скорости света к бесконечности ($c \to \infty$). Следовательно, при этом переходе необходимо считать, что постоянная тонкой структуры α стремится к нулю, поскольку в ее выражении скорость света входит в знаменатель. Таким образом, релятивистское уравнение (72.7а) в нерелятивистском случае переходит в уравнение (30.1).

Чтобы для решения уравнения

(72.7а) воспользоваться результатами решения нерелятивистского уравнения (30.1), введем число l' по формуле

$$l'(l'+1) = l(l+1) - \alpha^2 Z^2, \qquad (72\,9)$$

откуда

$$l' = -1/2 \pm \sqrt{(l+1/2)^2 - \alpha^2 Z^2}. \qquad (72.10)$$

С помощью l' уравнение (72.7а) записывается следующим образом:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \\ + \left[-A + \frac{2B}{r} - \frac{l'(l'+1)}{r^2}\right]R = 0 \qquad (72.11)$$

Это уравнение совпадает с нерелятивистским уравнением (30.1). Надо лишь потребовать, чтобы в качестве l' было взято положительное значение корня в (72.10), т.е. значение со знаком плюс перед корнем, считая, что $z\alpha < 1/2$. Тогда при решении уравнения (71.11) можно повторить буквально все утверждения, которые были сделаны при решении уравнения (30.1) с заменой l на l'. Условие обрыва ряда (30.23) принимает вид

$$B/\sqrt{A} - l' - 1 - k = B/\sqrt{A} - 1/2 - \\ - \sqrt{(l+1/2)^2 - \alpha^2 Z^2} - k = 0. \qquad (72.12)$$

Это условие обрыва ряда является условием квантования энергии.

Выражая в (72.12) величины A и B по формулам (72.7б) и (72.7в), получаем следующие формулы для уровней энергии бесспиновой частицы в кулоновском поле ядра:

$$E_{kl} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(k+1/2+\sqrt{(l+1/2)^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-1/2} \times \\ \times m_0 c^2 - m_0 c^2. \qquad (72.13)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно разложить в ряд по $\alpha^2 Z^2 \ll 1$.

Сохраняя первые два члена, не равные нулю, находим

$$E_{nl} = \frac{m_0 Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right], \qquad (72.14)$$

где $n = l + k + 1$ – главное квантовое число. Главный член этой формулы совпадает с выражением (30.24) для уровней энергии частицы в нерелятивистской теории. Член, пропорциональный квадрату постоянной тонкой структуры $\alpha^2 = (1/137)^2$, дает релятивистскую поправку к уровням энергии, которая учитывает релятивистский эффект зависимости массы от скорости.

Принципиальное отличие формулы (72.14) для атома водорода от нерелятивистской формулы состоит в том, что в релятивистском случае энергия зависит от орбитального квантового числа, т.е. снимается вырождение по l. Благодаря этому каждый энергетический уровень с главным квантовым числом n расщепляется на n подуровней, соответствующих значениям l от 0 до $n-1$. Расщепление энергетических уровней пропорционально α^2, т.е. мало. Оно приводит к расщеплению соответствующих линий излучения и порождает тонкую структуру линий излучения. С помощью формулы (72.14) нетрудно подсчитать расщепление линий излучения. В частности, для дублетного расщепления серии Бальмера ($n = 2$) получается формула

$$\Delta\omega = (E_{21} - E_{20})/\hbar = \alpha^2 m_0 e^4/(192\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^3). \qquad (72\,15)$$

Эта величина примерно в три раза превосходит величину, полученную для расщепления соответствующей линии излучения атома водорода из эксперимента. Причиной этого расхождения является наличие у электрона спина, который не учитывается уравнением Клейна–Гордона. Тон-

кая структура линий излучения обусловливается не только релятивистским эффектом зависимости массы от скорости, который учитывается формулой (72.14), но и наличием спина у электрона. Спин несколько ослабляет релятивистский эффект расщепления уровней. Это еще раз подтверждает, что уравнение Клейна–Гордона непригодно для описания частиц с ненулевым спином.

Мы рассмотрели случай $Z\alpha < 1/2$, когда l' в уравнении (72.11) положительно. Если же $Z\alpha > {}^1/_2$, то l' не может быть выбрано положительным и решение релятивистского уравнения принципиально отличается от решения нерелятивистского уравнения. Как показывает анализ, в этом случае происходит падение частицы на ядро и отсутствует стационарное решение. Таким образом, по уравнению Клейна–Гордона, устойчивые состояния движения частицы в кулоновском поле ядра возможны лишь для ядер, у которых $Z < 137/2$.

Как уже было отмечено при рассмотрении расщепления энергетических уровней, спин несколько ослабляет влияние релятивистского изменения массы от скорости. Это приводит к тому, что релятивистские эффекты с учетом спина обусловливают неустойчивость атомов лишь для значений Z, лежащих за пределами существующей периодической системы элементов.

Тонкая структура уровней энергии атома водорода. Чтобы найти уровни энергии электрона с учетом релятивистской поправки на изменение массы со скоростью с учетом спина, необходимо решить задачу для атома водорода с помощью уравнения Дирака. При наличии потенциальной энергии $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$ электрона в кулоновском поле протона уравнение Дирака имеет вид

$$[\hat{E} - c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}) - m_0c^2\rho_3 + e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)]\,\Psi = 0. \tag{72.16}$$

Для того чтобы при вычислении воспользоваться результатами предыдущего параграфа, удобно от уравнения первого порядка (72.16) перейти к уравнению второго порядка, т. е. «квадрировать» уравнение (72.16). Квадрированное уравнение содержит все решения уравнения первого порядка, поскольку оно получается из этого уравнения с помощью операций дифференцирования. Но могут появиться и другие решения, которые уравнению первого порядка не удовлетворяют; эти побочные решения должны быть отброшены.

Для «квадрирования» уравнения Дирака (72.16) применим к нему слева оператор

$$\hat{E} + c(\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}) + m_0c^2\rho_3 + e^2/(4\pi\varepsilon_0 r). \tag{72.17}$$

В результате получается уравнение

$$\left[\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{dt} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2 - c^2\hbar^2\nabla^2 - m_0^2c^4 + \right.$$
$$\left. + \frac{ie^2c\hbar}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(\boldsymbol{\alpha}\ \mathbf{r})\right]\Psi = 0, \tag{72 18}$$

где учтены свойства матриц α_μ, выражаемые равенствами (71.28), и принято во внимание, что

$$(1/r)\nabla - \nabla(1/r) = -\operatorname{grad}(1/r) = \mathbf{r}/r^3. \tag{72.19}$$

Будем искать стационарное решение и положим

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-i(E + m_0c^2)t/\hbar}. \tag{72.20}$$

Тогда в уравнении (72.18) исключаются производные по времени и для определения E получается уравнение

$$\left[\left(E + m_0c^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2 - c^2\hbar^2\nabla^2 - m_0^2c^4 + \right.$$
$$\left. + \frac{ie^2c\hbar}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{r})\right]\Psi = 0. \tag{72.21}$$

Дальнейшие вычисления удобно вести в сферических координатах, перейдя к ним по формулам

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,\ y = r\sin\theta\sin\varphi,\ z = r\cos\theta. \tag{72 22}$$

С помощью выражения (71.29) для матриц α_μ можно уравнение (72.21) расписать в виде системы уравнений относительно компонент волновой функции:

$$D_0^2\Psi_1 + \frac{\imath\alpha}{r^2}(\sin\theta e^{\imath\varphi}\Psi_4 + \cos\theta\Psi_3) = 0,$$

$$D_0^2\Psi_2 + \frac{\imath\alpha}{r^2}(\sin\theta e^{\imath\varphi}\Psi_3 - \cos\theta\Psi_4) = 0, \tag{72.23}$$

$$D_0^2\Psi_3 + \frac{\imath\alpha}{r^2}(\sin\theta e^{-\imath\varphi}\Psi_2 + \cos\theta\Psi_1) = 0,$$

$$D_0^2\Psi_4 + \frac{i\alpha}{r^2}(\sin\theta e^{\imath\varphi}\Psi_1 - \cos\theta\Psi_2) = 0,$$

где D_0^2 – общая для всех компонент волновой функции часть оператора в уравнении (72.21), совпадающая с оператором уравнения Клейна – Гордона (72.5) для бесспиновой частицы:

$$D_0^2 = \nabla^2 + \frac{1}{c^2\hbar^2}\left[\left(E + m_0c^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2 - m_0^2c^4\right]. \tag{72 24}$$

Величина $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$ в системе уравнений (72.23) есть постоянная тонкой структуры, $e^{\pm\imath\varphi} = \cos\varphi \pm i\sin\varphi$.

Будем искать решение системы (72.23) в виде

$$\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\\ \Psi_3\\ \Psi_4\end{pmatrix} = R(r)\begin{pmatrix}(l+m)Y_l^{m-1}\\ (l+1-m)Y_l^m\\ \imath\beta Y_{l+1}^{m-1}\\ -\imath\beta Y_{l+1}^m\end{pmatrix}, \tag{72.25}$$

где Y_l^m – сферические функции, определенные равенством (28.16), но без нормировочного множителя:

$$\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}. \tag{72.26}$$

Таким образом, сферические функции Y_l^m в (72.25) нормированы условием

$$\int Y_l^m Y_{l'}^{m'}\,d\Omega = \frac{4\pi}{(2l+1)}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}\,\delta_{mm'}. \tag{72.27}$$

Отметим еще раз, что функции Y_l^m в (72.25) отличаются от функций (28.20) нормированными множителями, так что не следует путать эти функции, хотя они и обозначены одинаково. Постоянная β в формулах (72.25) остается пока неопределенной.

В теории сферических функций доказываются следующие рекуррентные соотношения:

$$(l+m)\,Y_l^{m-1} = -\sin\theta e^{-\imath\varphi}Y_{l+1}^m + \cos\theta Y_{l+1}^{m-1}, \tag{72 28}$$

$$(l+1-m)\,Y_l^m = \sin\theta e^{\imath\varphi}Y_{l+1}^{m-1} + \cos\theta\,Y_{l+1}^m. \tag{72.29}$$

Подставляя выражения (72.25) для компонент волновых функций в систему уравнений (72.23) и пользуясь рекуррентными соотношениями (72.28) и (72.29), получаем уравнения для определения радиальной функции:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[-A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1) - \alpha^2 + \alpha\beta}{r^2}\right]R = 0, \tag{72.30}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[-A + \frac{2B}{r} - \frac{(l+1)(l+2) - \alpha^2 - \alpha/\beta}{r^2}\right]R = 0, \tag{72.31}$$

где A и B даются выражениями

(72.7б) и (72.7в) при $Z = 1$, т. е.

$$A = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^2\right], \qquad (72.32)$$

$$2B = \frac{2m_0 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}\left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right). \qquad (72\,33)$$

Уравнения (72.30) и (72.31) должны совпадать друг с другом, потому что это уравнения для одной и той же волновой функции. Отсюда получаем уравнение для определения β

$$l(l+1) - \alpha^2 + \alpha\beta = \\ = (l+1)(l+2) - \alpha^2 - \alpha/\beta, \qquad (72.34)$$

решение которого

$$\beta = (l+1)/\alpha \pm \sqrt{(l+1)^2/\alpha^2 - 1}. \qquad (72.35)$$

Подставляя это выражение в (72.30) или (72.31), можно уравнение для радиальной функции представить в виде, аналогичном (72.11):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \\ + \left[-A + \frac{2B}{r} - \frac{l''(l''+1)}{r^2}\right]R = 0, \qquad (72\,36)$$

где

$$l'' = \sqrt{(l+1)^2 - \alpha^2} - 1/2 \pm 1/2, \qquad (72\,37)$$

причем знаки плюс и минус перед 1/2 в формуле (72.37) соответствуют знакам плюс и минус перед корнем в выражении (72.35). Решение уравнения (72.36) аналогично решению уравнения (72.11). В результате для уровней энергии вместо формулы (72.13) получаем

$$E_{kl} = m_0 c^2 \times \\ \times\left[1 + \frac{\alpha^2}{(k + 1/2 \pm 1/2 + \sqrt{(l+1)^2 - \alpha^2})^2}\right]^{-1/2} - \\ - m_0 c^2. \qquad (72.38)$$

Разлагая эти выражения в ряд по постоянной тонкой структуры и ограничиваясь первыми двумя членами, находим следующие формулы при отрицательном и положительном знаках перед 1/2 в формуле (72.38):

$$E_{nl} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4}\right)\right] \\ \{n = k + l + 1, \quad \alpha^2 \to 0, \quad l'' \to l, \\ \beta = \alpha/[2(l+1)]\}, \qquad (72\,39\text{а})$$

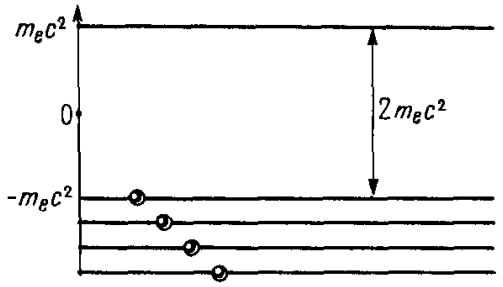
$$E_{nl} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar}\frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4}\right)\right] \\ \{n = k + l + 2, \quad \alpha^2 \to 0, \quad l'' = l + 1, \\ \beta = 2(l+1)/\alpha\}. \qquad (72.39\text{б})$$

Чтобы выяснить смысл различных решений, заметим, что система уравнений (72.23) инвариантна относительно замены компонент волновой функции $\Psi_1 \leftrightarrow \Psi_3$, $\Psi_2 \leftrightarrow \Psi_4$. Это означает, что волновая функция

$$\Psi' = \begin{pmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \\ \Psi'_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \\ \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \qquad (72.40)$$

также является решением системы уравнений (72.23)

Как уже было отмечено, не все решения квадрированного уравнения будут решениями исходного уравнения первого порядка. Для того чтобы из решений квадрированного решения выделить решения, удовлетворяющие уравнению первого порядка, учтем, что в нерелятивистском случае компоненты Ψ_3 и Ψ_4 волновой функции стремятся к нулю. Переход к нерелятивистскому случаю эквивалентен устремлению скорости света к бесконечности, при этом постоянная тонкой структуры $\alpha \to 0$. Следовательно, формально переход к нерелятивистскому случаю в полученных в этом параграфе формулах сводится к переходу $\alpha \to 0$.



146

Электроны на уровнях с отрицательной энергией

Рассмотрим решение (72.39а). При $\alpha \to 0$ в этом решении $\beta \to 0$. Это соответствует $\Psi_3 \to 0$ и $\Psi_4 \to 0$, если решение взято в виде (72.25). Таким образом, решение (72.39а) соответствует волновой функции (72.25). При $\alpha \to 0$ в решении (72.39б) $\beta \to \infty$, т. е. волновые функции Ψ_3 и Ψ_4 велики в сравнении с волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2. Поэтому решение (72.39б) не соответствует волновой функции (72.25). Нетрудно видеть, что это решение соответствует волновой функции Ψ' (72.40): при $\alpha \to 0$ компоненты $\Psi'_3 = \Psi_1$ и $\Psi'_4 = \Psi_2$ малы по сравнению с $\Psi'_1 = \Psi_3$ и $\Psi'_2 = \Psi_4$. Таким образом, решение (72.39б) относится к волновой функции (72.40). Эту формулу удобно путем замены $l + 1 \to l$ переписать в виде

$$E_{nl} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

$(n = k + l + 1, \quad l = 1, 2, 3, \ldots),$ (72.41)

Можно показать, что в случае решений (72.39а) и (72.41) квантовое число полного момента j электрона связано с l соответственно формулами

$$j = l + 1/2 \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots), \qquad (72.42а)$$

$$j = l - 1/2 \qquad (l = 1, 2, 3, \ldots). \qquad (72.42б)$$

Поэтому выражения (72.39а) и (72.41) можно записать в виде одной формулы:

$$E_{nj} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4}\right)\right]. \qquad (72.43)$$

Формула (72.43) дает выражение для энергии с учетом тонкой структуры термов атома водорода: каждый уровень с главным числом n расщепляется на несколько подуровней по числу значений квантового числа j при данном n

Расщепление уровней имеет порядок $\alpha^2 = (1/137)^2$ относительно энергии уровней. Рассмотрим в качестве примера расщепление между уровнем $n = 2$, $j = 1/2$ (состояния атома водорода $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$) и уровнем $n = 2$, $j = 3/2$ (состояние атома водорода $2^2P_{3/2}$). Из формулы (72.43) следует

$$\Delta E = E_{2,3/2} - E_{2,1/2} = \alpha^2 |E_2|/(2n) \approx 4{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}, \qquad (72.44а)$$

где

$$|E_2| = \frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{4} \qquad (72.44б)$$

– модуль энергии электрона на уровне $n = 2$ без учета тонкой структуры.

В пересчете на частоты расщепление уровней (72.44а) равно

$$\Delta\nu = \Delta\omega/(2\pi) = \Delta E/(2\pi\hbar) = 1{,}10 \cdot 10^4 \text{ МГц}. \qquad (72.44в)$$

Экспериментальные наблюдения находятся в полном согласии с формулой (72.43), из которой видно, что энергия электрона в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n и квантового числа полного момента j. Отсюда следует, что уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ должны точно совпадать. Однако уже в 30-х годах у

спектроскопистов закрались сомнения в справедливости этого утверждения, которые удалось проверить лишь в 1947 г. Оказалось, что эти уровни не совпадают и в формулу (72.43) необходимо ввести поправку. Анализ этого вопроса привел к исследованию физических свойств вакуума.

Состояния с отрицательной энергией. Как уже было отмечено, уравнение Дирака допускает решения с отрицательной полной энергией. Интерпретация таких состояний встречает трудности. Если бы существовал электрон с отрицательной энергией, то он ускорялся бы в направлении, противоположном направлению действующей силы. Трудность с отрицательной энергией была преодолена в 1930 г. Дираком с помощью *теории дырок*.

Дирак предположил, что все уровни с отрицательной энергией заполнены электронами, причем, согласно принципу Паули, на каждом уровне находится по одному электрону. Между электронами с отрицательной энергией и электронами с положительной энергией имеется энергетический интервал $2m_0c^2$ (рис. 146). Концентрация электронов, находящихся в состоянии с отрицательной энергией, бесконечно велика. Переходы электронов из одного состояния с отрицательной энергией в другое запрещены принципом Паули, поскольку все состояния заполнены. Предполагается, что с электронами в состояниях с отрицательной энергией не связаны какие-либо экспериментальные гравитационные эффекты.

Однако переходы электронов между состояниями с положительной и отрицательной энергией возможны. Если электрону в состоянии с отрицательной энергией сообщается энергия, большая чем $2m_0c^2$, то электрон переходит в состояние с положительной энергией и ведет себя как обычный электрон. Место же, которое он занимал, находясь в состоянии с отрицательной энергией, остается свободным. Иначе говоря, в состояниях с отрицательной энергией появляется дырка. Эта дырка, т.е. отсутствие отрицательно заряженного электрона, ведет себя как частица с положительным зарядом и массой, по абсолютным значениям равными заряду и массе электрона. Таким образом, переход электрона из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией сопровождается рождением двух частиц: обычного электрона и положительно заряженной частицы с массой электрона. Энергию электрону на уровне отрицательной энергии можно сообщить, например, с помощью энергичных γ-квантов. Таким образом, теория дырок предсказывает порождение пар частиц. В момент создания теории дырок в 1930 г. это предсказание рассматривалось как аргумент против теории, поскольку никаких положительно заряженных частиц с массой электрона известно не было. Однако в 1933 г. процесс рождения пар частиц был открыт. Положительно заряженная частица с массой, равной массе электрона, получила название *позитрона*.

Уровень с отрицательной энергией долго оставаться пустым не может. На этот уровень может совершить переход электрон из состояния с положительной энергией. В результате этого перехода исчезнут как электрон, так и дырка, т.е. исчезнут как электрон, так и позитрон. Разность энергий при этом выделится в виде энергии двух γ-квантов. Таким образом, происходит аннигиляция пары электрон–

позитрон с излучением γ-квантов. Процесс аннигиляции также наблюдается экспериментально.

Существование электрона и позитрона является частным случаем более общей закономерности, по которой
каждой частице соответствует ее античастица. Античастица порождается в паре со своей частицей и аннигилирует с ней. Позитрон представляет античастицу для электрона. Другие элементарные частицы также имеют свои античастицы

Все предсказания теории относительно существования античастиц блестяще подтверждены экспериментами. Были открыты антипротоны, антинейтроны и т. д. Таким образом, анализ состояний с отрицательной энергией позволил предсказать существование целого класса античастиц. Это было одним из триумфов релятивистской квантовой теории.

73. Физические свойства вакуума

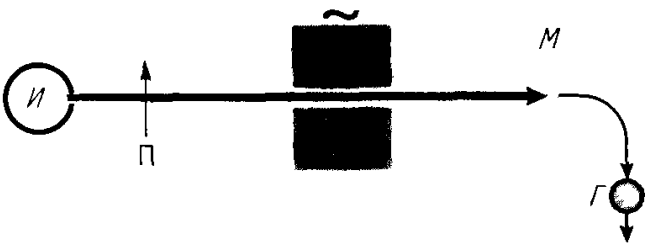
Описывается экспериментальное наблюдение лэмбовского сдвига уровней энергии в атоме водорода и его простейшая теоретическая интерпретация

Опыты Лэмба и Ризерфорда. Теория Дирака хорошо объясняет тонкую структуру атомных спектров как результат проявления спиновых и релятивистских эффектов. В соответствии с формулой (72.43) уровни энергии атома водорода зависят от главного квантового числа n и квантового числа j. Поэтому два различных состояния с одинаковыми n и j должны обладать одинаковой энергией. В частности, состояния $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ должны обладать одинаковой энергией, причем их совпадение должно быть точным. Уже в 1934 г. спектроскописты высказывали сомнение в правильности этого теоретического заключения. Однако точность измерения, которая была достигнута в то время, не позволила дать на этот вопрос определенного ответа. Такая возможность представилась (1947) в результате применения радиоспектроскопических методов Лэмбу и Ризерфорду.

В своем методе Лэмб и Ризерфорд воспользовались тем, что уровень $2^2S_{1/2}$ является метастабильным, а уровень $2^2P_{1/2}$ – нестабильным. В самом деле, переход из состояния $2^2S_{1/2}$ в состояние $1^2S_{1/2}$ запрещен правилом отбора $\Delta L = \Delta l = \pm 1$, поскольку при этом переходе должно быть $\Delta l = 0$. Переход же из состояния $2^2P_{1/2}$ в состояние $1^2S_{1/2}$ разрешен, поскольку при этом переходе $\Delta l = -1$. В метастабильном состоянии атом находится дольше, чем в нестабильном, примерно в 10^8 раз, при этом переход из метастабильного состояния совершается с испусканием двух фотонов. Что же касается разрешенного перехода, то он относительно перехода из метастабильного состояния совершается практически мгновенно. Это обстоятельство и использовали Лэмб и Ризерфорд в своих опытах (рис. 147). Пучок атомов водорода в основном состоянии $1^2S_{1/2}$ получается в вольфрамовой печи в результате диссоциации молекулярного водорода при высокой температуре. Если на мишень M попадают атомы в невозбужденном состоянии, то они не обладают энергией возбуждения, которую могли бы передать электронам мишени. В результате электроны из металла не вырываются и никакого тока в цепи с гальванометром $Г$ не наблюдается. Однако часть атомов пучка можно возбудить. Для этого пучок атомов водорода пересекается пучком электронов $П$.

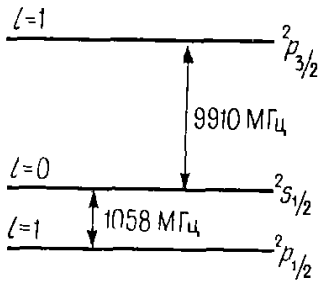
В результате столкновения электронов пучка с атомами водорода последние возбуждаются Те атомы, которые возбуждаются до состояния $2^2P_{1/2}$, практически мгновенно переходят в основное состояние и на мишень попадают в основном состоянии Те же атомы, которые возбуждаются до метастабильного состояния $2^2S_{1/2}$, попадают на мишень в метастабильном (возбужденном) состоянии. В условиях эксперимента Лэмба и Ризерфорда примерно один атом из 10^8 атомов пучка возбуждался до метастабильного состояния $2^2S_{1/2}$ При попадании на мишень возбужденный атом отдает свою энергию возбуждения, вырывая электроны из мишени. В результате в цепи с гальванометром возникает ток По силе тока можно судить о количестве атомов в метастабильном состоянии, попадающих на мишень.

На своем пути пучок атомов пересекает область ($\sim$) с переменным электромагнитным полем. Если уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ не совпадают, то, попадая в область изменяющегося электромагнитного поля, частота которого равна частоте излучения, соответствующей разности энергий между состояниями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$, атомы должны совершать переходы между этими состояниями: $2^2S_{1/2} \rightarrow$ $\rightarrow 2^2P_{1/2}$. Из состояния $2^2P_{1/2}$ атом практически мгновенно переходит дальше в состояние $1^2S_{1/2}$ и попадает на мишень в основном состоянии. Таким образом, если частота электромагнитного поля в области, которую пересекает пучок, равна частоте излучения, соответствующей разности энергий между уровнями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$, то должно наблюдаться резкое уменьшение силы тока. По резонансной частоте можно определить разность энергий уровней $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$.



147

Схема опыта Лэмба и Ризерфорда



148

Расщепления уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ в атоме водорода

Аналогично может быть определено и относительное положение других уровней.

Своими опытами Лэмб и Ризерфорд доказали, что уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ не совпадают между собой, как это предсказывается теорией Дирака. Разность между этими уровнями по частотам равна 1058 МГц. Взаимное расположение уровней $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$, полученное в опытах Лэмба и Ризерфорда, показано на рис. 148. Таким образом, между релятивистской теорией и экспериментом имеется расхождение. Количественно оно очень мало: ведь расстояние между уровнями $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ является тонкой структурой, а расстояние между уровнями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ примерно в десять раз меньше этого расстояния.

Анализ этого расхождения показал, что сдвиг энергетических уровней электронов в атомах, обнаруженный

в опытах Лэмба и Ризерфорда, обусловлен взаимодействием электрона с флуктуациями вакуума. Следовательно,
вакуум нельзя рассматривать как нечто, где ничего нет. В действительности вакуум обладает определенными физическими свойствами, которые, в частности, проявляются в опытах Лэмба и Ризерфорда.

Физические свойства вакуума. В лэмбовском сдвиге уровней атомных электронов проявляются физические свойства электромагнитного вакуума.

Физические свойства вакуума обусловливаются виртуальным порождением и поглощением фотонов и всех других частиц. Поэтому говорят не только об электромагнитном вакууме, но и о вакууме других частиц. В частности, выше шла речь о состояниях с отрицательной энергией и позитронах. Фон электронов в состояниях с отрицательной энергией есть электронно-позитронный вакуум. Имеется также вакуум и других частиц.

Вакуум различных частиц играет очень большую роль в современной квантовой теории поля. Благодаря вакууму соответствующих частиц осуществляется взаимодействие частиц друг с другом. Например, электромагнитное взаимодействие по закону Кулона осуществляется с помощью электромагнитного вакуума. Электрические заряды обмениваются виртуальными фотонами, в результате чего возникает сила взаимодействия между зарядами. Обмен виртуальными фотонами сводится к испусканию фотона одним из зарядов и поглощению другим. Таким образом, этот обмен фотонами между зарядами изменяет нулевое состояние вакуума и в результате возникает электромагнитное взаимодействие между зарядами. Аналогично, ядерные силы обусловлены π-мезонами. В результате виртуального поглощения и испускания π-мезонов протонами и нейтронами между протонами и нейтронами возникают силы ядерного притяжения. Поэтому π-мезон ответствен за ядерные силы.

Основной особенностью мира элементарных частиц является широкая взаимопревращаемость частиц друг в друга В результате их взаимодействий друг с другом одни частицы исчезают, а другие порождаются. В процессе этих взаимопревращений вакуум играет первостепенную роль: он является как бы резервуаром, из которого черпаются порождаемые частицы и куда переходят исчезающие частицы. На примере состояний с отрицательной энергией электрона было пояснено, как это происходит в случае электронно-позитронного вакуума. Вакуум частиц проявляется и во многих других наблюдаемых эффектах.

Таким образом, развитие квантовой теории поля привело к возникновению представлений о вакууме как о наделенной физическими свойствами среде. Это не есть эфир с механическими свойствами, который играл такую большую роль в механической картине мира XIX в Но это есть объективная физическая реальность с объективными физическими свойствами, которые проявляются в экспериментах.

15

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Самой фундаментальной концептуальной проблемой квантовой механики в настоящее время является вопрос о физической природе квантовых корреляций.

74 Измерение в квантовой механике

75 Элемент физической реальности и проблема полноты квантовой механики

76 Квантовые корреляции

77 Корреляционные эксперименты

78 Неравенства Белла и физическая реальность

74. Измерение в квантовой механике

Обсуждаются особенности элементарного объекта в классической и квантовой механике, сущность квантово-механического измерения и редукция состояния

Материальная точка квантовой механики. Как в классической, так и в квантовой механике элементарным объектом изучения является материальная точка. Однако эти объекты, имея одинаковое название, коренным образом отличаются друг от друга: материальная точка классической механики имеет три степени свободы, а материальная точка квантовой механики – бесконечное число степеней свободы

Использование для этого объекта квантовой механики термина «материальная точка» обусловлено в первую очередь тем, что он проявляет себя в наблюдении как единый объект пространственно-временной локализации, которая характеризуется четырьмя координатами (x, y, z, t), как и у материальной точки классической механики. Другое важное обстоятельство, обусловившее название «материальная точка» для этого объекта, связано с его ролью в теории: он в квантовой теории выступает элементарным объектом аналогично материальной точке, которая является элементарным объектом в классической теории. Так же как и в классической механике, более сложные системы, например атомы, изучаются на основе законов, управляющих движением составляющих их материальных точек с учетом взаимодействия между ними. Такой подход позволил успешно описать громадное разнообразие квантовых систем, начиная от глюонов, адронов и кончая материальными системами вселенских масштабов, и подтвердил справедливость квантовых законов движения материальной точки как элементарного объекта квантовой теории.

Состояние движения. Любая физическая теория должна быть количественной, ее объекты характеризуются физическими величинами, а связь между физическими величинами и их изменение описываются соответствующими физическими законами.

Движение материальной точки в классической механике описывается ее пространственными координатами как функциями времени Координаты и время задаются своими числовыми значениями, а их изменение – законами Ньютона.

Поскольку материальная точка квантовой механики имеет бесконечное число степеней свободы, ее движение в принципе могло бы быть сколь угодно сложным и необозримым. Однако, к счастью, оказалось, что ее движение весьма просто представляется посредством вектора состояния в гильбертовом пространстве

Вектор состояния и его изменение подчиняются уравнению Шредингера. Отметим, что уравнение Шредингера как основное уравнение теории не следует сводить к одному из его представлений в виде дифференциального уравнения. Движение произвольной квантовой системы также описывается соответствующим вектором состояния и уравнением Шредингера

Измерение в классической механике. Принципиальное различие описания движения точки в классической и квантовой механике состоит в том, что

в классической механике динамические переменные представляются числовыми значениями, а в квантовой – операторами.

Поэтому в классической механике считается, что материальная точка в

любой момент времени находится в определенной точке пространства и имеет определенный импульс, который можно измерить с помощью известных в физике методов, причем и до момента измерения координата и импульс точки имеют вполне определенные значения, которые при желании можно было бы измерить. Другими словами, важнейшей характеристикой классической материальной точки «самой по себе» являются определенные числовые значения ее координат и импульсов в любой момент времени. Задача теории сводится к вычислению этих значений, а задача эксперимента – к их измерению.

Предполагается, что эти физические величины и их числовые значения существуют независимо от измерения. В измерении лишь определяется, какое числовое значение имеет физическая величина. Знание координат и импульсов точки полностью характеризует ее движение и дает полное описание физической реальности. Сами координаты и импульсы являются элементами этой физической реальности, существующими независимо от наблюдателя и его измерений.

Измерение в квантовой механике. В квантовой механике динамические переменные представляются операторами и, следовательно,
говорить о каких-либо их числовых значениях «самих по себе» не имеет смысла, поскольку оператор определяет действие на вектор состояния, результат которого представляется также вектором гильбертова пространства, а не числом.

Лишь когда вектор состояния является собственным вектором оператора динамической переменной, его действие на вектор состояния сводится к умножению на число (собственное значение) без изменения состояния.

В этом случае оператору динамической переменной можно сопоставить единственное число, равное собственному значению оператора, и считать, что динамическая переменная имеет определенное числовое значение.

Такое числовое значение получается всегда в измерении динамической переменной в этом состоянии. В этом состоянии динамическая переменная имеет числовое значение независимо от измерения

Если вектор состояния не является собственным вектором оператора динамической переменной, результаты измерения числового значения динамической переменной перестают быть однозначными и можно говорить лишь о вероятности получения в измерении того или иного значения.

Результатами теории, которые можно проверить в эксперименте, являются вероятности получения в измерении конкретного результата и среднее значение динамической переменной в большом числе измерений для одного и того же вектора состояния.

В связи с этим возникают следующие вопросы:

1. Какова физическая причина множественности результатов измерения?

2. Чем в измерении определяется получение какого-то конкретного результата, а не другого из возможных?

3. Можно ли говорить, что динамическая переменная до измерения существует как физическая величина, имеющая числовое значение? Что значит «существовать»?

Ответы на эти вопросы составляют суть концептуальных проблем квантовой механики.

Статистический ансамбль систем. Поскольку предсказания квантовой теории имеют вероятностный характер, а сравнение предсказаний теории с результатами экспериментов возможно лишь статистически, возникает идея рассматривать изучаемый микрообъект (например, электрон) и условия, которыми определяется движение изучаемого объекта, как статистическую систему в том же смысле, как и в классической статистической физике Совокупность систем составляет статистический ансамбль систем, причем принадлежность системы к ансамблю определяется макроскопическими условиями. Движение рассматриваемого микрообъекта в каждой из систем ансамбля, вообще говоря, различно и характеризуется разными значениями описывающих движение параметров. Квантование параметров и статистика их числовых значений обусловливаются динамическими процессами более глубокого уровня, которые в квантовой механике проявляются статистически в соответствии с ее законами. Теория процессов более глубокого уровня (теория «скрытых» параметров) находится с квантовой механикой в таком же соотношении, как теория движения отдельных частиц со статистической механикой совокупности частиц.

Такой подход дает, на первый взгляд, наиболее простые и естественные ответы на поставленные выше вопросы. Множественностью результатов измерения параметров микрообъекта обусловливается множественность принадлежности микрообъекта к различным системам статистического ансамбля. Получение конкретного результата измерения определяется принадлежностью микрообъекта к конкретной системе ансамбля. Динамическая переменная характеризуется определенным числовым значением независимо от измерения и существует в том же смысле, в каком это понятие трактуется в классической физике. Кажущиеся естественность и простота такого подхода привели к многочисленным попыткам построить теорию «скрытых» параметров, которые оказались несостоятельными.

В последние годы невозможность построения теории скрытых локальных параметров была доказана экспериментально (см. § 78) Поэтому интерпретации квантовой механики с помощью теории скрытых параметров и статистического ансамбля систем представляются полностью несостоятельными, хотя работа в этих направлениях и продолжается многими исследователями

Детерминированное и недетерминированное изменение состояния. Движение квантового объекта описывается уравнением Шредингера

$$\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi, \qquad (74.1)$$

которое представляет динамический закон изменения состояния во времени Поскольку значение всех динамических переменных полностью определяется вектором состояния Ψ [см. (74.1)], можно заключить, что изменение состояния квантового объекта в соответствии с динамическим законом является полностью детерминированным.

Другими словами,
зная состояние объекта в некоторый момент, можно точно предсказать его состояние во все другие моменты времени.

Кроме детерминированного изменения вектора состояния существует также его недетерминированное изменение, происходящее в результате из-

мерения, как это подробно сформулировано в § 23 в виде третьего постулата квантовой механики:
в состоянии $|\Psi\rangle$ изменение динамической переменной $\hat{A}$ дает с вероятностью $\mathscr{P}(A) = |\langle A|\Psi\rangle|^2$ одно из собственных значений A оператора $\hat{A}$, а система при этом переходит из состояния $|\Psi\rangle$ в состояние $|A\rangle$. Переход системы из состояния $|\Psi\rangle$ в состояние $|A\rangle$ полностью недетерминирован и называется редукцией состояния или редукцией волновой функции

Редукция состояния. Измерение включает в себя два момента:

1) редукцию состояния $|\Psi\rangle$ в состояние $|A\rangle$;

2) измерение числового значения динамической переменной $\hat{A}$ в состоянии $|A\rangle$.

Получение в результате измерения динамической переменной $\hat{A}$ в состоянии $|A\rangle$ числового значения A легко интерпретировать в классическом смысле и никакой концептуальной трудности не составляет. Проблема же редукции состояния является очень трудной концептуальной проблемой квантовой механики. Связь этой проблемы с измерением несет в себе сильное гносеологическое звучание, выходящее далеко за пределы физики. Без преувеличения можно сказать, что проблема редукции состояния и связанные с ней гносеологические вопросы в течение всего времени существования квантовой механики относятся к самым противоречивым проблемам.

Результаты последних корреляционных экспериментов по проверке неравенства Белла (см. § 78), экспериментальные поиски нефизической связи между физическими явлениями и т. д. дали экспериментальное доказательство принципиального характера этих трудностей, но не продвинули их решение за пределы постулативной констатации.

Редукция состояния и ее количественные характеристики входят в квантовую механику как один из постулатов. Поэтому рассмотрение редукции состояния как физического процесса лежит вне квантовой механики и можно успешно применять квантовую механику, не заботясь о концептуальных проблемах редукции. Однако исключить эти проблемы из квантовой теории нельзя.

Прежде всего ясно, что редукция происходит в процессе измерения при взаимодействии объекта с измерительным прибором и фиксации результата наблюдателем.

Объект, измерительный прибор и наблюдатель составляют физическую систему, для описания которой должно быть применимо уравнение Шредингера, в рамках которого нет места для недетерминированной редукции состояния. Спрашивается: почему в этой системе и в каком ее звене уравнение Шредингера перестает быть справедливым и осуществляется редукция состояния?

Ответ Бора состоит в том, что квантовая механика справедлива лишь для микроскопических систем, масштабы которых существенно меньше масштабов наблюдателя и макроскопических приборов, используемых в измерении. Макроскопический мир описывается с помощью классических понятий. Переход от квантовой микроскопической системы к классической макроскопической системе не описывается уравнением Шредингера, а осуществляется редукцией состояния.

Ответ Бора оставляет открытым вопрос о границе между микроскопической квантовой системой и макроскопической классической системой,

которая состоит из квантовых микроскопических объектов. Эту границу можно протянуть до человеческого мозга. В результате возникает иллюзия, что весь этот вопрос имеет особое общефилософское значение для анализа соотношения между объектом и субъектом в познании. Эта иллюзия вызвала к жизни многочисленные работы и разноголосицу в интерпретации квантовой механики. Однако граница между объектом и субъектом в познании находится в пределах сознания и существует независимо от квантовой механики или какой-либо другой физической теории. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при оценке различных, особенно экзотических, интерпретаций квантовой механики.

Оставление Бором открытым вопроса о границе между микроскопической квантовой системой и макроскопическим прибором и наблюдателем не обесценивает его утверждения о принципиальном различии между теорией квантовых объектов, описываемых уравнением Шредингера, и классических объектов, к которым уравнение Шредингера неприменимо. Здесь необходимо подчеркнуть, что понятие квантового и классического объекта не следует связывать с геометрическими размерами. В утверждении Бора эта связь отражает лишь исторические обстоятельства возникновения квантовой механики при анализе явлений в микроскопических физических системах. В настоящее время известно большое число квантовых явлений макроскопических масштабов и даже вся Вселенная в определенном смысле представляется как единый квантовый объект. Следовательно, граница между квантовым и классическим объектами не определяется их геометрическими размерами.

Граница между квантовым и классическим объектами определяется характером законов, управляющих их движением. Если доминирующая роль принадлежит квантовым законам, то объект квантовый, а если классическим – объект классический. Следовательно, граница между объектами размыта, так же как и при геометрическом разграничении объектов, но размытость границы обусловливается не геометрическими, а физическими факторами и особенностями моделей, которыми описываются квантовые и классические объекты. Таким образом,
обсуждаемая граница не имеет объективного характера и существует не в объективном мире, а лишь в физической модели, которой описывается этот мир. К этому утверждению следует отнестись с особой осторожностью, потому что оно не является общепринятым, и с особым вниманием, потому что оно является центральным в том толковании концептуальных вопросов квантовой механики, которое излагается в настоящей главе

Для построения модели квантового объекта мы располагаем в качестве элементов модели только теми, которые можно заимствовать из модели классического объекта. Других, не классических, элементов, сформированных в рамках макроскопического опыта, не существует. В процессе построения модели квантового объекта создаются новые элементы модели, но их более элементарные составляющие являются по-прежнему классическими. Несоответствие свойств элемента модели, встроенного в модель квантового объекта, со свойствами того же элемента, встроенного в модель классического объекта, показывает, что

не существует изоморфного соответствия между физическими составляющими квантового объекта и физическими составляющими классического объекта.

Поэтому, создав теорию квантового объекта, построенного из классических элементов, нельзя обойтись без транслятора, переводящего результаты квантовой теории в элементы модели и физические величины классического объекта. Роль такого транслятора выполняет третий постулат квантовой механики. Из-за отсутствия изоморфного соответствия между физическими составляющими квантового и классического объектов результат трансляции является недетерминированным, хотя эволюция квантового объекта полностью детерминирована и описывается уравением Шредингера.

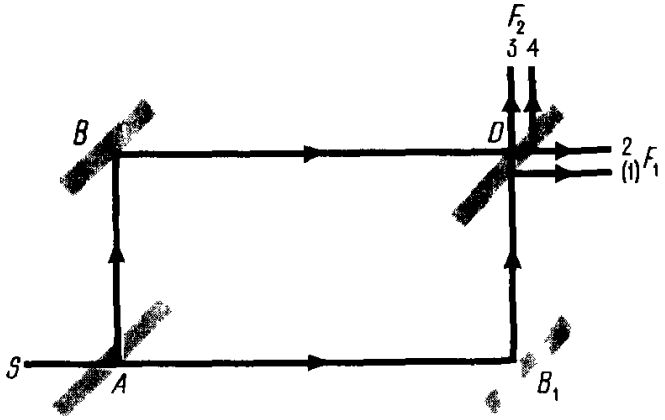
Редукция состояния не является физическим процессом, поскольку вектор состояния или волновая функция, по общепринятому в настоящее время мнению, не представляет физическое поле. Поэтому утверждение Эйнштейна, что «бог не играет в кости», правильно, но его вывод о неполноте квантовой механики ошибочен, поскольку богу не требуется транслятор.

Несмотря на то что волновая функция не представляет физического поля, существует трудность интерпретации ее редукции в x-представлении. Для простоты проанализируем эту трудность на примере измерения координаты частицы, состояние движения которой описывается волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Вероятность обнаружить частицу при измерении в объеме $dxdydz$ вблизи точки $\mathbf{r}$ в момент t равна $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dxdydz$.

В случае классической частицы ясно, что в каждый момент времени она находится в какой-то одной точке и ни в какой другой не находится. Поэтому, предприняв в один и тот же момент времени попытку обнаружить частицу вблизи точек с радиусами-векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, можно либо не обнаружить частицу ни в точке $\mathbf{r}_1$, ни в точке $\mathbf{r}_2$, либо обнаружить ее в одной из точек $\mathbf{r}_1$ или $\mathbf{r}_2$, но никогда нельзя обнаружить ее одновременно в точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$.

В случае квантовой частицы также нельзя надеяться обнаружить частицу одновременно в двух местах, но приведенное выше рассуждение о невозможности обнаружения частицы одновременно в двух местах не справедливо, потому что о ней нельзя сказать, что она в каждый момент находится в какой-то одной точке и не находится в других; она в определенном смысле присутствует одновременно во всех точках, хотя и с различной плотностью вероятности.

Объективная физически одинаковая возможность обнаружить частицу имеется во всех точках одновременно. Спрашивается: почему нельзя обнаружить частицу хотя бы в двух точках одновременно, несмотря на то что точки эквивалентны с физической точки зрения, а события в них недетерминированы и могут быть связаны лишь сигналом с бесконечно большой скоростью распространения? Другими словами, какова причина абсолютной корреляции случайных событий в двух точках, разделенных пространственным интервалом, исключающим наличие обычной физической связи между событиями? Особый интерес этого вопроса заключается в том, что аппарат квантовой механики содержит в себе эту корреляцию, но понять ее физическое содержание затруднительно. К этой же



149

Схема интерферометра Маха - Зендера

проблеме в последние годы привели эксперименты по проверке неравенств Белла, выполненные в последние 15 лет. Поэтому мы обсудим их более подробно в конце главы.

Для полноты рассуждений, приводящих к этой проблеме независимо от результатов экспериментов по проверке неравенств Белла, необходимо остановиться более подробно на физическом содержании утверждения, что
квантовая частица в определенном смысле присутствует одновременно во всех точках и что во всех точках одновременно имеется объективная физически одинаковая возможность обнаружить частицу.

Для этого рассмотрим процессы, происходящие в интерферометре Маха–Зендера (рис. 149).

Луч света с интенсивностью I_0 от источника S делится полупрозрачной пластиной A на два луча равной интенсивности $I_0/2$, которые направляются к зеркалам B_1 и B_2. После отражения от зеркал лучи идут к полупрозрачной пластинке D, которая в результате отражения и преломления каждый из лучей делит на два. Образуются две пары взаимно когерентных волн *1*, *2* и *3*, *4*. Интерферометр Маха - Зендера является модификацией интерферометра Майкельсона, а его теория аналогична теории последнего. На экране, расположенном в направлении F_1, при сведении лучей *1* и *2* в одну точку происходит интерференция. Интенсивность интерференционной картины определяется формулой $I = 2I_0(1 + \cos\delta)$, где δ – разность фаз между интерферирующими лучами. Линии одинаковой интенсивности в интерференционной картине определяются условием $\delta = \text{const}$. Наиболее просто наблюдать и анализировать интерференционные полосы в виде концентрических окружностей, образуемых в результате того, что из точки S на пластину A падает не пучок параллельных лучей, а пучок расходящихся лучей. Однако для последующих рассуждений характер интерференционной картины несуществен, важно лишь, что она возникает. В направлении F_2 также появляется интерференционная картина, распределение интенсивностей в которой дополняет распределение интенсивностей в направлении F_1 таким образом, чтобы соблюдался закон сохранения энергии.

Классическая волновая оптика во всех деталях количественно описывает явление интерференции. Эксперимент полностью подтверждает теорию. В интерферометре Маха – Зендера осуществляется двухлучевая интерференция делением амплитуды волн с помощью полупрозрачных пластин A и D. Интерферирующие волны проходят различные пути AB_1D и AB_2D, отдаление которых друг от друга в пространстве может быть сколь угодно большим.

При интерпретации явлений интерференции в рамках корпускулярных представлений о свете мы прежде всего убеждаемся, что нельзя объяс-

нить интерференцию взаимодействием различных фотонов (см. § 5). В рассматриваемом случае это доказывается уменьшением интенсивности потока фотонов от источника S в интерферометр до столь малых значений, при которых в пределах интерферометра не может находиться в среднем более одного фотона. При этом наблюдаемая интерференционная картина при соответствующем увеличении времени экспозиции не изменяется, являясь доказательством утверждения, что «фотон интерферирует сам с собой». При той же малой интенсивности можно убедиться с помощью двух детекторов, включенных в схему совпадений и установленных в соответствующих точках на путях AB_1D и AB_2D, что всегда фотон детектируется либо на пути AB_1D, либо на пути AB_2D, и никогда на обоих путях одновременно. Общее число фотонов, падающих на пластину A, равно сумме чисел фотонов, детектируемых на пути AB_2D и AB_2D (закон сохранения энергии) Это еще более надежно подтверждает положение, что «фотон интерферирует сам с собой».

Однако, чтобы придать такому утверждению физический смысл, необходимо принять положение, что хотя фотон детектируется либо на пути AB_1D, либо на пути AB_2D, он до момента детектирования находится на обоих путях одновременно, но после момента детектирования на одном из путей возможность его детектирования на другом из путей исчезает мгновенно. Другими словами, о фотоне, образующем определенную точку интерференционной картины, нельзя сказать, что он двигался либо по пути AB_1D, либо по пути AB_2D, но что он двигался одновременно и по пути AB_1D, и по пути AB_2D. Если непроницаемым экраном задержать все фотоны, движущиеся вдоль одного из путей, то интерференционная картина исчезает, т. е.
если каждый из фотонов движется лишь по одному пути, то интерференционная картина не возникает. Это означает, что при открытых двух путях, когда возникает интерференционная картина, каждый из фотонов движется одновременно по обоим путям.

В этом и состоит физическое содержание сформулированного выше утверждения, что квантовая частица в определенном смысле присутствует одновременно во всех точках и что во всех точках имеется объективная физически одинаковая возможность обнаружить частицу.

75. Элемент физической реальности и проблема полноты квантовой механики

Излагаются рассуждения Эйнштейна Подольского Розена по проблеме полноты квантовой механики и ответ Бора

Соотиошение неопределеииостей. Соотношение неопределенностей является концентрированной количественной формулировкой особенностей квантового объекта, представленной в наиболее близкой к классическим образам форме. Впервые соотношение неопределенностей было сформулировано Гейзенбергом для координат и импульсов и получило название соотношения неопределенностей Гейзенберга. Оно сыграло очень большую теоретическую и эвристическую роль в развитии квантовой механики.

Многозначность числового значения динамической переменной в квантовой механике обусловлена физическими свойствами этой переменной, а не ошибками, неизбежно присутствующими во всяком измерении.

Это очевидно из того факта, что значение коммутатора (18.35) динамических переменных $\hat{L}$ и $\hat{M}$ полностью определяет соотношение неопределенностей (18.41), имеющее для этих переменных универсальное значение, независимое от состояния движения системы и каких-либо измерений. Соотношение неопределенностей характеризует не динамическую переменную, а соотношение двух динамических переменных между собой в одном и том же состоянии. Связь соотношения неопределенности

$$\sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle}\,\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle} \geqslant \hbar/2 \qquad (75.1)$$

с погрешностями измерений имеет, в сущности говоря, семантический характер и проистекает из математической аналогии величин $\langle(\Delta p_x)^2\rangle$ и $\langle(\Delta x)^2\rangle$ со среднеквадратичными отклонениями результатов измерения p_x и x от средних значений, которые равны истинным значениям величин p_x и x, существующим независимо от измерений.

Квантовая динамическая переменная, представляемая оператором, не характеризуется каким-либо числовым значением, а ее среднее значение по многим измерениям не может рассматриваться как числовая характеристика динамической переменной вне акта измерения. Соотношение неопределенностей говорит лишь о соотношении разбросов числовых значений динамических переменных, представленных не коммутирующими друг с другом операторами

Объективный характер соотношения неопределенности, независимый от измерения, проявляется в эвристических применениях этого соотношения. Например, если известно, что частица заключена в объеме с линейными размерами Δx, то можно быть уверенным, что ее импульс $p \geqslant \hbar \times (2\Delta x)^{-1}$, а кинетическая энергия $E = p^2/(2m) \geqslant \hbar^2/[8(\Delta x)^2 m]$. Такая оценка энергии электрона в ядре атома привела к заключению, что он там находиться не может, и, следовательно, нельзя считать ядро состоящим из протонов и электронов и объяснить этим различие между атомным номером и зарядом в единицах e. Вскоре был открыт нейтрон, который подтвердил это заключение.

Сразу после установления Гейзенбергом соотношения неопределенностей возник вопрос, почему одна пара динамических переменных может быть измерена с нулевым разбросом каждой из них, а другая – не может. Ответ Гейзенберга и Бора состоял в том, что при измерении динамической переменной в состояние объекта измерения вносятся самим процессом измерения неконтролируемые изменения. Если эти изменения не относятся к свойствам объекта, затрагиваемым измерением некоторой другой динамической переменной, то обе динамические переменные могут быть измерены со сколь угодно малым разбросом значений. Если же при измерении двух динамических переменных в состояние объекта вносятся зависящие друг от друга изменения, то операторы динамических переменных не коммутируют между собой и выполняется соотношение неопределенностей для разбросов результатов измерений числовых значений этих переменных.

Индетерминизм. Если бы координаты и импульсы могли быть одновременно измерены с нулевым разбросом, то движение квантовой частицы можно было бы описывать точно так же, как и классической, считая, что в любой момент времени она обладает вполне определенным импульсом и координатой. Квантовая механика

допускает измерение любой из этих величин в отдельности с нулевым разбросом, но исключает возможность одновременного измерения обеих этих величин с нулевым разбросом. Таким образом, детерминированное описание движения становится невозможным уже на уровне элементарного квантового объекта – точки, причем в указанной выше интерпретации индетерминизм возникает из-за внесения в состояние объекта неконтролируемого воздействия самим актом измерения, а математическим выражением индетерминизма выступает соотношение неопределенностей.

Физики классической традиции не могли признать допустимым введение индетерминизма по крайней мере на фундаментальном уровне элементарного объекта теории. Эйнштейн выразил это известным высказыванием, что «бог не играет в кости». В связи с этим возник ряд попыток доказать неправильность соотношения неопределенностей, придумав такую мысленную ситуацию и процедуру измерения, которые бы позволили определить обе некоммутирующие динамические переменные с нулевым разбросом. В истории известен ряд дискуссий Бора и Эйнштейна по этим вопросам. Эйнштейн предлагал пример, опровергающий соотношение неопределенностей, а Бор доказывал ошибочность аргументов Эйнштейна. В конечном счете не удалось найти примеров, опровергающих соотношение неопределенностей. Дискуссии Бора и Эйнштейна по этим вопросам сейчас имеют лишь исторический интерес.

Рассуждения ЭПР и элементы физической реальности. В 1935 г. трем авторам – Эйнштейну, Подольскому и Розену (ЭПР) – пришла идея измерения физических свойств частицы без возмущения ее состояния, если измерение производить, «не прикасаясь» к ней. В результате этого представляется возможным знать числовое значение динамической переменной до акта последующего измерения «с прикосновением» к частице. Отсюда можно сделать заключение, что эта физическая величина характеризуется определенным числовым значением независимо от акта измерения и существует, так сказать, сама по себе. О такой величине говорят, что она является элементом физической реальности. В своей статье Эйнштейн, Подольский и Розен определили «элемент физической реальности» следующим образом:

«Если, ничем не возмущая систему, можно достоверно предсказать числовое значение физической величины, то существует элемент физической реальности, соответствующий этой физической величине».

Идея невозмущающего измерения чрезвычайно проста и основана на подходящем законе сохранения для рассматриваемой величины. В статье ЭПР было рассмотрено невозмущающее измерение импульса частицы. Пусть покоящаяся частица самопроизвольно распадается на две частицы, которые разлетаются в противоположные стороны. Суммарный импульс двух частиц равен нулю, а импульсы частиц равны по модулю, но противоположны по направлению. Следовательно, измерив импульс одной из них, узнаем импульс другой. Если расстояние между частицами достаточно велико, то можно быть уверенным, что измерение импульса первой частицы не возмутило импульс второй частицы, который оказывается известным до измерения «с соприкосновением». Это означает, по

мнению ЭПР, что у квантовой частицы существует элемент физической реальности, называемый импульсом.

Проблема полноты квантовой теории. Рассмотрев несколько типов подобных измерений, ЭПР приходят к выводу, что число элементов физической реальности больше, чем в состоянии описать квантовая механика. В частности, импульс и координата частицы являются, по мнению ЭПР, элементами физической реальности, а квантовая механика не в состоянии описать их одновременно в этом качестве из-за запрета соотношений неопределенности. По мнению ЭПР, квантовая теория не является полной в соответствии со сформулированным ими определением полноты:

«Каков бы ни был смысл слова «полный», представляется необходимым на полную теорию наложить следующее условие: каждый элемент физической реальности должен соответствовать некоторому нечто, представляющему его в теории»

При таких определениях полноты теории и элементов физической реальности, а также убеждении, что они доказали своими рассуждениями ошибочность соотношений Гейзенберга, ЭПР сделали заключение, что описание физической реальности с помощью вектора состояния не является полным. Следовательно, необходима разработка более глубокой теории, которая бы полно представила физическую реальность. Такое заключение явилось мощной поддержкой разработке различных вариантов теории скрытых параметров и поискам альтернативных интерпретаций квантовой механики, отличных от разработанной в институте Бора в Копенгагене Бором, Гейзенбергом и другими и получившей название *копенгагенской интерпретации.*

Бор без промедления ответил на рассуждения ЭПР. Суть его ответа состояла в том, что
рассуждения ЭПР основаны на неприемлемых для квантовой механики посылках. Разлетевшиеся частицы в измерении импульса в рассуждениях ЭПР не могут рассматриваться как два независимых квантовых объекта, они в совокупности составляют один квантовый объект, или, иначе, единую квантовую систему, независимо от геометрических размеров. Измерения можно производить и интерпретировать лишь применительно к системе в целом и нельзя разбить единую квантовую систему на две части, как это сделали Эйнштейн, Подольский и Розен. Поэтому их заключение о неполноте квантовой механики несостоятельно

Дальнейшее развитие событий показало, что прав был Бор. Однако и рассуждения ЭПР не были бесплодными. Хотя они и направили некоторые научные исследования в тупиковые направления, но активизировали также и плодотворные исследования по фундаментальным аспектам квантовой теории. Речь при этом идет в первую очередь о квантово-механической корреляции и несепарабельности квантовой системы.

Квантово-механическая корреляция и несепарабельность квантовой системы. Под *несепарабельностью квантовой системы* понимается неразрывность связи любой части системы со всей системой, невозможность разделить систему на части даже мысленно в теории.

Поведение и свойства отдельных частей системы определяются системой в целом, и они не могут рассматриваться независимо, т. е. поведение и свойства отдельных частей системы коррелируют между собой.

Такая корреляция в классических системах не представляет собой концептуальной проблемы, она объясняется физическими связями между частями системы. В квантовой системе, особенно если ее частями выступают элементарные квантовые объекты, такая корреляция без сомнения является одной из важнейших концептуальных проблем теории и по своему содержанию коренным образом отличается от классической корреляции Рассмотрим это отличие на примере измерения импульса в системе разлетающихся частиц в рассуждениях ЭПР.

Математически несепарабельность квантовой системы из двух разлетающихся частиц выражается в том, что волновую функцию этой системы нельзя представить в виде произведения волновых функций, относящихся к частям системы. Поэтому нельзя провести рассуждения об измерении импульсов частиц так, как это было сделано Эйнштейном, Подольским и Розеном. Волновая функция системы содержит все корреляции между свойствами частей системы, в том числе она содержит и закон сохранения импульса, который выступает в виде корреляционного соотношения между импульсами разлетающихся частиц.

В классической и квантовой системе из двух разлетающихся частиц формулировка этого корреляционного соотношения одинакова: при независимом измерении импульсов разлетающихся частиц получаются одинаковые по модулю, но противоположные по знаку числовые значения. Однако физическое содержание этой формулировки принципиально различно. В классической системе эта формулировка, кроме закона сохранения импульса изолированной системы, ничего не содержит. В квантовой системе она содержит нечто значительно большее. Она содержит утверждение, что закон сохранения энергии соблюдается в каждом измерении. Но динамические переменные, именуемые импульсами частиц, дают при измерении недетерминированный числовой результат, причем эта недетерминированность обусловлена не техническими ошибками измерения, а является принципиальным свойством динамической переменной.

Спрашивается: какие факторы обеспечивают полную корреляцию значений импульсов у разлетающихся частиц для каждого измерения, если измерение каждого из импульсов дает недетерминированный результат?

Само собой разумеется, что под измерением в этом вопросе подразумевается совокупность двух измерений импульсов разлетающихся частиц.

Если пространственно-временны́е области, в которых производятся измерения импульсов разлетающихся частиц, разделены пространственноподобным интервалом, то наличие корреляции между индивидуальными недетерминированными результатами измерений в этих областях не может быть в принципе объяснено существованием каких-то классических физических связей между областями измерения импульсов. Ясно, что предсказание квантовой механикой корреляции между индивидуальными недетерминированными событиями является чрезвычайно фундаментальным результатом Однако необходимости прямой экспериментальной проверки справедливости этого результата в то время (1935) не возникало, поскольку квантовая механика была блестяще подтверждена всей совокупностью экспериментальных исследований.

Для Бора и большинства физиков, работавших в области квантовой механики, вопрос о рассуждениях ЭПР и полноте квантовой механики был исчерпан.

Эйнштейн и его сторонники также не сомневались в правильности предсказаний квантовой механики, но их убеждение в неполноте квантовой механики еще более укрепилось, потому что предсказываемые ею корреляции не могут быть в рамках теории объяснены физическими связями. Эта ситуация привела к появлению большого числа работ по теории скрытых параметров. Цель создания такой теории состояла не в том, чтобы решить проблемы, которые не могла решить квантовая механика, а в том, чтобы получить результаты квантовой механики в рамках классических представлений. Поэтому вопрос об экспериментальном выборе между теорией скрытых параметров и квантовой механикой не мог быть даже поставлен и никакие эксперименты по этому вопросу в течение более 30 лет не планировались и не ставились. Лишь в 1964 г. Беллом было показано, что при самых общих предположениях в определенных ситуациях между результатами теории скрытых параметров и квантовой механики существуют числовые расхождения, которые можно исследовать в эксперименте. Таким образом, соответствующие эксперименты могли сделать возможным выбор между теорией скрытых параметров и квантовой механикой. Больше того, уже первоначальный анализ показал, что в противовес общепринятому убеждению в то время (середина 60-х годов) не было ни одного прямого экспериментального подтверждения справедливости корреляционных предсказаний квантовой механики. В связи с этим экспериментальная проверка квантовых корреляций получила ясный смысл и приобрела чрезвычайно большое принципиальное значение.

76. Квантовые корреляции

Дается теоретический анализ квантовых корреляций спинов и поляризаций

Корреляция спинов в синглетном состоянии. Для надежной экспериментальной проверки существования квантовой корреляции целесообразно выбрать такую динамическую переменную, квантовый разброс которой в различных актах измерения значительно превосходит технические ошибки в измерении динамической переменной в каждом акте. Этому условию идеально удовлетворяет спин. Идея использования спина для исследования квантовых корреляций в опыте типа ЭПР принадлежит Бору (начало 50-х годов).

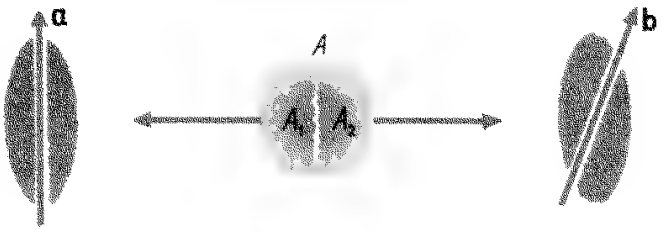
Измерение спина атома может быть произведено в опыте Штерна–Герлаха (см. § 15). Проекция спина на любое направление у атомов со спином 1/2 может принимать лишь значения $+1/2$; $-1/2$ (в единицах $\hbar$). Опыт типа ЭПР с использованием спина в качестве измеряемой динамической переменной может быть в принципе поставлен следующим образом (рис. 150). Частица A (например, молекула) с полным спином, равным нулю, распадается на две частицы A_1 и A_2 (например, атомы) со спинами по 1/2 у каждой. Разлетающиеся в разные стороны частицы A_1 и A_2 образуют единую квантовую систему в синглетном состоянии, т. е. с полным спином, равным нулю ($2S + 1 = 1$). На некоторых расстояниях от места распада частицы A производится измерение проекции спина разлетающихся частиц на векторы **a** и **b**, перпенди-

кулярные скоростям этих частиц (рис. 150).

Наблюдая достаточно много распадов частиц A и измеряя каждый раз проекцию спина частицы A_1 на вектор **a**, можно убедиться, что проекция принимает только значения $+1/2$ и $-1/2$ независимо от направления **a**. При большом числе опытов убеждаемся, что в измерении значения $+1/2$ или $-1/2$ появляются случайно с равными вероятностями. Аналогичные заключения можно сделать из измерений проекции спина частицы A_2 на ось **b**. Для изучения корреляции проекций спина частиц A_1 на **a** и спина частиц A_2 на **b** необходимо фиксировать пару проекций спина у частиц, образовавшихся в результате одного и того же распада. Это составляет наибольшую трудность эксперимента, но она преодолима. Теоретически результаты эксперимента могут быть предсказаны.

Рассмотрим самый простой случай, когда **a** и **b** коллинеарны и имеют одно и то же направление (т. е. $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = ab$). Измерение сводится к фиксации проекции спина частиц A_1 и A_2 от одного и того же распада. Если проекция спина на вектор **a** имеет положительный знак (значение $+1/2$), результат эксперимента обозначается $a(+)$, а если отрицательный – то $a(-)$. Аналогично, для проекций спина частицы A_2 на **b**: $b(+)$, $b(-)$. Результат одного измерения записывается в виде $a(\pm)\ b(\pm)$. В принципе возможны следующие четыре результата: $a(+)\ b(+)$, $a(+)\ b(-)$, $a(-)\ b(+)$, $a(-)\ b(-)$.

Если появление проекции спина $(+)$ или $(-)$ – локально случайное событие, т. е. определяется лишь окрестностью той области, в которой оно происходит, и не зависит от того, что происходит в удаленных областях



150

Схема опыта типа ЭПР со спинами в качестве измеряемых динамических переменных

пространства, то результат эксперимента в рамках классического подхода легко предсказать. В этом случае появление проекций на **a** и на **b** независимые события и причем вероятность каждой проекции одинакова и равна $1/2$. Следовательно, вероятность любой из четырех возможных комбинаций одинакова и равна $1/4$. Это выражает независимость проекций $(+)$ или $(-)$ спина частицы A_1 на **a** и A_2 на **b** в отсутствие какой-либо корреляции между событиями. Если эксперимент покажет наличие корреляции между событиями, то для сторонников ЭПР это служит доказательством, что события не являются локально случайными. Однако нельзя допустить также, что события в отдаленных точках, разделенных пространственноподобным интервалом, связаны между собой физическими факторами. Поэтому наличие корреляции между событиями для сторонников ЭПР означает, что соответствующие физические величины – «элементы физической реальности» и их числовые значения – закодированы в частице и лишь проявляются в результате измерения. В примере ЭПР с импульсами это означает, что в момент образования пары частиц A_1 и A_2 каждая из них обладает вполне определенным импульсом, который связан с частицей и переносится ею в неизменном виде. В акте измерения

фиксируется значение этого импульса, существовавшего до акта измерения. Корреляция между значениями импульсов частиц A_1 и A_2 выражает закон сохранения импульса. Выявление в эксперименте корреляции между проекциями спина означает, что проекции спина частиц A_1 или A_2 нельзя рассматривать как случайные события. Эти проекции каким-то образом закодированы в частицах в момент их образования при распаде частицы A. Кодированные записи переносятся частицами и раскодируются в момент измерений проекций спина. Корреляция между значениями спина объясняется свойствами кодов, которыми записывается в частице проекция спина.

Многочисленные теории скрытых параметров по своему содержанию сводятся к попыткам найти код для тех или иных динамических переменных или квантовой механики в целом. В квантовой механике проекции спина частицы A_1 на **a** и частицы A_2 на **b** являются случайными величинами. Это означает, что частицы A_1 и A_2 не несут на себе никакой кодированной записи проекций спина $(+)$ или $(-)$. Вместе с тем квантовая механика утверждает, что проекции спина частицы A_1 на **a** и спина частицы A_2 на **b** коррелированы между собой.

Для случая ($\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = ab$) из-за равенства нулю полного спина системы двух частиц A_1 и A_2 сумма из проекций должна быть также равна нулю в каждом акте измерения пары проекций частиц, образовавшихся в одном и том же акте распада частицы A. Это означает, что из четырех возможных результатов измерения могут осуществиться лишь два: $a(+)\ b(-)$ и $a(-)\ b(+)$. Результаты $a(+)\ b(+)$ и $a(-)\ b(-)$ никогда не могут осуществиться.

Обозначим $P_{\pm}(a)$, $P_{\pm}(b)$, $P_{\pm\pm}(a, b)$ вероятности появления соответственно событий $a(\pm)$, $b(\pm)$ и $a(\pm)\ b(\pm)$. Тогда

$$P_+(a) = P_-(a) = 1/2,\ P_+(b) = P_-(b) = 1/2, \tag{76.1}$$

Вероятности совместного появления событий $P_{\pm+}(a, b)$ при независимости событий в a и b равны произведениям вероятностей соответствующих событий:

$$P_{\pm\pm}(a, b) = P_{\pm}(a)\cdot P_{\pm}(b) = 1/4. \tag{76 2}$$

Вероятности совместных событий $P_{++}(a, b)$ при наличии закона сохранения полного спина вычисляются по формуле условных вероятностей:

$$P_{\pm\pm}(a, b) = P[a(\pm)\ b(\pm)] = \\ = P[a(\pm)]\ P[b(\pm)/a(\pm)], \tag{76.3}$$

где $P[b(\pm)/a(\pm)]$ – вероятность события $b(\pm)$, если осуществилось событие $a(\pm)$. Ясно, что $P[b(+)/a(+)] = P[b(-)/a(-)] = 0$, $P[b(+)/a(-)] = P[b(-)/a(+)] = 1$. Поэтому

$$P_{++}(a, b) = P_{--}(a, b) = 0,\ P_{+-}(a, b) = \\ = P_{-+}(a, b) = 1/2. \tag{76.4}$$

Коэффициент корреляции двух случайных переменных S_1 и S_2 определяется формулой

$$\gamma_{12} = (\langle S_1 S_2\rangle - \langle S_1\rangle\langle S_2\rangle)\times \\ \times (\langle S_1^2\rangle\langle S_2^2\rangle)^{-1/2}, \tag{76.5}$$

где скобками $\langle\ \rangle$ обозначены средние значения соответствующих величин по ансамблю (по реализациям).

Вычислим коэффициент корреляции, когда проекции спинов на **a** и **b** независимы. Обозначим $S_1(+) = 1/2$ и $S_1(-) = -1/2$ значения проекций спинов на **a** и, аналогично, $S_2(+) = 1/2$ и $S_2(-) = -1/2$ – на **b**. Тогда

$$\langle S_1\rangle = S_1(+)P_+(a) + S_1(-)P_-(a) = 0,$$
$$\langle S_2\rangle = S_2(+)P_+(b) + S_2(-)P_-(b) = 0,$$
$$\langle S_1^2\rangle = S_1^2(+)P_+(a) + S_2^2(-)P_-(a) = 1/4, \tag{76.6}$$

$$\langle S_2^2 \rangle = S_2^2(+)P_+(a) + S_2^2(-)P_-(b) = 1/4,$$
$$\langle S_1 S_2 \rangle = S_1(+)S_2(+)P_{++}(a, b) +$$
$$+ S_1(+)S_2(-)P_{+-}(a, b) +$$
$$+ S_1(-)S_2(+)P_{-+}(a, b) +$$
$$+ S_1(-)S_2(-)P_{--}(a, b) = 0,$$

где для вероятностей $P_{\pm\pm}(a,b)$ использованы значения (76.2).

При учете закона сохранения необходимо для $P_{++}(a, b)$ пользоваться формулами (76.4). Тогда

$$\langle S_1 S_2 \rangle = -1/4 \qquad (76.7)$$

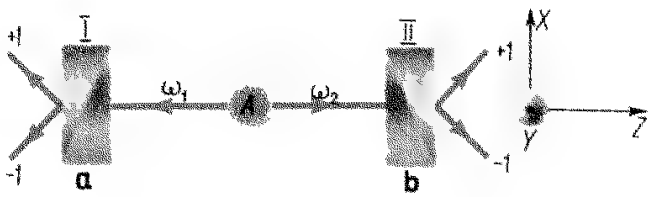
и, следовательно, коэффициент корреляции

$$\gamma_{12} = -1, \qquad (76.8)$$

т. е. имеет место полная антикорреляция, выражающая взаимную зависимость проекций спинов на **a** и **b** при $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = ab$.

По формулам квантовой механики аналогично можно вычислить коэффициент корреляции при произвольном угле между **a** и **b** и сравнить результаты с экспериментом. Расчет этих корреляций нетрудно провести с помощью формул § 36, в частности формул (36.24). Однако нет необходимости приводить здесь соответствующие расчеты и описывать опыты, поскольку наиболее точные последние опыты были произведены в самом начале 80-х годов не со спинами, а с поляризациями фотонов. В теоретическом отношении вопросы о корреляции поляризаций фотонов и спинов совершенно эквивалентны, но в экспериментальном отношении исследование корреляций поляризации фотонов более эффективно и позволяет получить несравненно более надежные результаты.

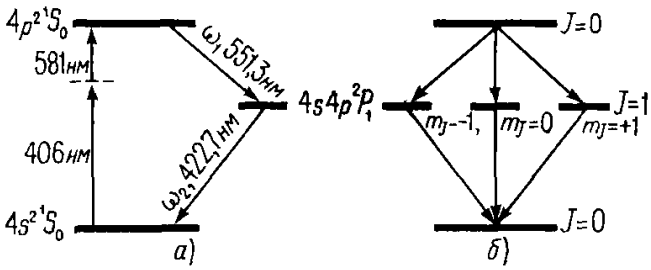
Схема эксперимента типа ЭПР с поляризациями. Разлетающимися в разные стороны «частицами» являются фотоны с частотами ω_1 и ω_2 (рис. 151), испускаемые парами из небольшой области A. Клаузером, Хорном, Симони и Хольтом было показано (1969), что подходящие коррелированные по поляризации пары фотонов испускаются при некоторых каскадных переходах в атомах. На рис. 152 дана схема каскадного перехода атома кальция, при котором полный момент испульса J атома изменяется в последовательности $(J = 0) \to (J = 1) \to (J = 0)$, т. е. в результате излучения двух фотонов полный момент атома остается неизменным и, следовательно, суммарный момент двух фотонов равен нулю. Этот каскадный переход очень удобен для анализа поляризаций испущенных пар фотонов в схемах счета совпадений, потому что время жизни атома в промежуточном состоянии очень малое и составляет примерно 5 нс.



151

Схема эксперимента типа ЭПР с поляризациями в качестве измеряемых динамических переменных

Для анализа поляризации полученных в каскадном переходе фотонов необходимо рассмотреть свойства промежуточного состояния с $J = 1$. Проекция полного момента $J = 1$ на произвольную ось может принимать значения $m_J = 1, 0, 1$ [см. (37.31)]. Таким образом, переход $(J = 0) \to (J = 1) \to (J = 0)$ осуществляется по трем различным путям через промежуточные состояния $m_J = -1, 0, 1$ (рис. 152, *б*). В промежуточном состоянии $^1P_1$ полный спин атома $S = 0$



152

Двухфотонное возбуждение каскадного излучения в кальции

и, следовательно, $J = L$, $m_J = m_L$. Приняв в качестве выделенной ось Z на рис. 151, вдоль которой распространяются фотоны, мы видим, что при $m_J = \pm 1$ электроны, обусловливающие отличие J от нуля, движутся в плоскости XY, а при $m_J = 0$ – в плоскости, в которой лежит ось Z. Из принципа соответствия следует, что при переходе $(J = 0) \to (J = 1)$ вдоль оси Z испускаются фотон с левой или правой круговой поляризацией (при $m_J = \pm 1$) или линейной поляризацией (при $m_J = 0$), которая может быть представлена в виде суперпозиции левой и правой круговых поляризаций. При переходе $(J = 1) \to (J = 0)$ на втором шаге каскада фотон испускается с такой же поляризацией, как и на первом.

С помощью коллиматоров и фильтров можно отобрать пары фотонов по определенному направлению движения и частоте, в результате чего получается схема, изображенная на рис. 151 (коллиматоры и фильтры там не показаны). Закон сохранения момента импульса при излучении с учетом требований сохранения четности позволяет представить поляризационную часть вектора состояния пары фотонов (ω_1, ω_2) в виде

$$|\omega_1, \omega_2\rangle = (|R_1, R_2\rangle + |L_1, L_2\rangle)/\sqrt{2}, \quad (76.9)$$

где R_i и L_i – символы правой и левой круговой поляризации фотона с частотой ω_i $(i = 1, 2)$. Состояния круговых поляризаций $|R\rangle$ и $|L\rangle$ можно выразить в базисе линейных поляризаций $|x\rangle$ и $|y\rangle$. В результате для поляризационной части вектора состояния фотонов (ω_1, ω_2) находим выражение

$$|\Psi(\omega_1, \omega_2)\rangle = \langle 1/\sqrt{2}\rangle\langle |x_1, x_2\rangle + |y_1, y_2\rangle), \quad (76.10)$$

где $|x\rangle$ и $|y\rangle$ – линейные поляризации по осям X и Y; индексы означают принадлежность к фотонам ω_1 и ω_2. Напомним, что фотон с частотой ω_1 движется в направлении отрицательных значений оси Z (см. рис. 151), а с частотой ω_2 – положительных.

Из (76.10) следует, что фотоны с частотами ω_1 и ω_2, движущиеся в противоположных направлениях, линейно поляризованы в одинаковых направлениях. Физическое содержание этого утверждения в классическом понимании поляризации очевидно и не требует пояснений. Однако в применении к фотону в квантовом понимании состояния дело существенно осложняется. Из (76.10) следует, что каждый из фотонов с частотами ω_1 и ω_2 находится в суперпозиции состояний линейной поляризации по осям X и Y, т. е. не имеет определенного направления линейной поляризации, как это также очевидно из исходной формулы (76.9), в которой вектор состояния представлен по базисным векторам круговой поляризации. Тем не менее утверждение об одинаковой линейной поляризации фотонов ω_1 и ω_2 имеет вполне определенный смысл, который выявляется в результате измерения.

Измерение линейной поляризации фотонов. В § 4 было подробно рассмотрено измерение линейной поляризации фотона с помощью двояко-

преломляющего кристалла На выходе из кристалла образуются два луча (обыкновенный и необыкновенный), поляризованные в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Эти лучи могут быть использованы для анализа поляризации фотонов. В призме Николя лучи разделяются и один из них до выхода из призмы поглощается. Имеется большое число двоякопреломляющих призм и других оптических устройств, которые могут образовывать лучи с взаимно перпендикулярными линейными поляризациями. Все они могут использоваться в качестве анализаторов поляризации фотонов.

Ориентировка анализаторов на рис. 151 характеризуется векторами **a** и **b**, которые одинаково фиксированы относительно соответствующих оптических осей анализаторов, например коллинеарны им. Оптические оси анализаторов лежат в плоскостях, перпендикулярных линии движения фотонов. Взаимная ориентировка анализаторов описывается углом между векторами **a** и **b**.

Результат измерения поляризации фотона, падающего на анализатор *I*, определяется поляризацией выходящего из анализатора фотона. Если его поляризация коллинеарна **a**, то результату измерения поляризации приписывается некоторое числовое значение, например + 1; если его поляризация перпендикулярна **a**, то результат измерения равен − 1. Аналогично обозначают результаты измерения поляризации фотона с частотой ω_2 анализатором *II*, ориентировка которого характеризуется вектором **b**. Взаимные ориентировки **a** и **b** произвольны в плоскостях *XY*.

Вычисление коэффициента корреляции поляризаций. Для вычисления коэффициента корреляции необходимо найти вероятности результатов измерений каждой из возможных поляризаций и совместных результатов измерений каждой из пар возможных результатов, т. е. вероятности $P_{\pm}(\mathbf{a})$, $P_{+}(\mathbf{b})$, $P_{\pm +}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ при произвольных ориентировках векторов **a** и **b**. Это можно сделать с помощью вектора состояния (76.10) обычными квантово-механическими методами. Однако для большей наглядности получаемого при этом физического результата целесообразно вспомнить, что исходным физическим фактом при разработке измерений линейной поляризации фотона был закон Малюса (см. § 4) в такой формулировке: если известно, что линейная поляризация фотона направлена по вектору **a**, то вероятность того, что она будет в результате измерения направлена по вектору **b**, равна $\cos^2(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, где символом $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ обозначен угол между **a** и **b**. Другими словами, условная вероятность $P(\mathbf{b}/\mathbf{a})$ появления поляризации по вектору **b** при измерении, если известно, что она направлена по **a**, равна

$$P(\mathbf{b}/\mathbf{a}) = \cos^2(\mathbf{a}, \mathbf{b}). \qquad (76.11)$$

При произвольной ориентировке вектора **a** получение значений + 1 и − 1 в измерении поляризации фотона равновероятно и равно

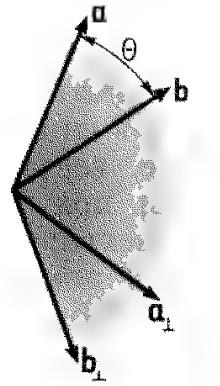
$$P_{+}(\mathbf{a}) = P_{-}(\mathbf{a}) = 1/2. \qquad (76\,12а)$$

Аналогично,

$$P_{+}(\mathbf{b}) = P_{-}(\mathbf{b}) = 1/2. \qquad (76.12б)$$

Для вычисления вероятностей совместного появления результатов одновременного измерения поляризаций пары фотонов воспользуемся обозначениями рис. 153. Поскольку линейные поляризации фотонов одинаковы, можно написать:

$$P_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{+}(\mathbf{a})P(\mathbf{b}/\mathbf{a}) = {}^1/_2 \cos^2(\mathbf{a}, \mathbf{b}),$$



153

К расчету коэффициента корреляции поляризаций

$$P_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{+}(\mathbf{a})P(\mathbf{b}_{\perp}/\mathbf{a}) = {}^{1}/_{2}\cos^{2}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = {}^{1}/_{2}\cos^{2}(\mathbf{a}, \mathbf{b}_{\perp}) = {}^{1}/_{2}\sin^{2}(\mathbf{a}, \mathbf{b}), \quad (76.13)$$

$\mathbf{b}_{\perp} \perp \mathbf{b}$

Аналогично,

$$P_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = {}^{1}/_{2}\cos^{2}\theta, \; P_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = {}^{1}/_{2}\sin^{2}\theta, \quad (76.14)$$

где θ – угол между **a** и **b**. Формулы (76.12)–(76 14) являются квантово-механическими результатами вычисления искомых вероятностей

Обозначая динамические переменные поляризации фотонов ω_1 и ω_2 соответственно S_1 и S_2 а их числовые значения при измерениях

$$S_1(+) = 1, \; S_1(-) = -1, \; S_2(+) = 1, \; S_2(-) = -1, \quad (76.15)$$

находим·

$$\langle S_1 \rangle = S_1(+)P_{+}(\mathbf{a}) + S_1(-)P_{-}(\mathbf{a}) = 0,$$
$$\langle S_2 \rangle = S_2(+)P_{+}(\mathbf{b}) + S_2(-)P_{-}(\mathbf{b}) = 0,$$
$$\langle S_1^2 \rangle = S_1^2(+)P_{+}(\mathbf{a}) + S_1^2(-)P_{-}(\mathbf{a}) = 1,$$
$$\langle S_2^2 \rangle = S_2^2(+)P_{+}(\mathbf{b}) + S_2^2(-)P_{-}(\mathbf{b}) = 1, \quad (76.16)$$

$$\langle S_1 S_2 \rangle = S_1(+)S_2(+)P_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + S_1(+)S_2(-)P_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + S_1(-)S_2(+)P_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + S_1(-)S_2(-)P_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \cos^{2}\theta - \sin^{2}\theta = \cos 2\theta.$$

Следовательно, в соответствии с (76.5) коэффициент корреляции между результатами измерений при произвольных направлениях **a** и **b** анализаторов равен

$$\gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \frac{\langle S_1 S_2 \rangle - \langle S_1 \rangle \langle S_2 \rangle}{\sqrt{\langle S_1^2 \rangle \langle S_2^2 \rangle}} = \cos 2\theta \quad (76.17)$$

Видно, что при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ коэффициент корреляции равен 1 и -1, т. е. при этих углах наблюдается полная корреляция, а равенства (76.13) и (76.14) имеют вид

$$P_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 1/2(\theta = 0),$$
$$P_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0 \; (\theta = 0),$$
$$P_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0 \; (\theta = \pi/2),$$
$$P_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = P_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 1/2 \; (\theta = \pi/2). \quad (76.18)$$

Следовательно, зная результат поляризации фотона ω_1 на **a** при $\theta = 0$, равный, например, 1, можно утверждать, что результат измерения поляризации фотона ω_2 на **b** наверняка равен 1. Аналогично, с полной достоверностью при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ связаны и другие результаты измерений, хотя измерение поляризации отдельного фотона дает случайный результат с вероятностями (76.12). Из (76.17) следует, что лишь при $\theta = \pi/4$ результаты измерений абсолютно не коррелированы

Теперь можно понять физический смысл утверждения, что направления линейной поляризации каждого фотона пары одинаковы, хотя и невозможно характеризовать направление линейной поляризации каждого фотона каким-то определенным направлением в пространстве. Физический смысл этого утверждения состоит в том, что при $\theta = 0$ измерение поляризаций пары фотонов дает всегда либо (+,+), либо (−,−) и никогда

$(+,-)$ или $(-,+)$. Этот результат не изменяется при вращении анализаторов вокруг направления движения фотонов при сохранении неизменной их взаимной ориентации ($\theta = 0$). Вероятности результатов $(+,+)$ и $(-,-)$ одинаковы и равны 1/2.

77. Корреляционные эксперименты

Описываются эксперименты по измерению корреляции поляризаций с помощью одноканальных и двухканальных анализаторов

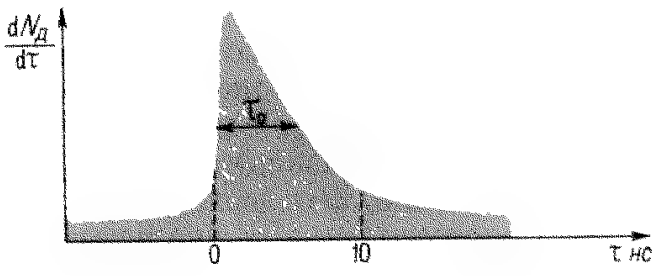
Возбуждение источника каскадного излучении пар фотонов. Перевод атомов кальция на верхний возбужденный уровень $^0S_1$ (см. рис. 152) осуществлялся прямым двухфотонным возбуждением посредством двух лазеров: криптонового лазера с $\lambda = 406$ нм и перестраиваемого лазера с $\lambda = 581$ нм, настроенного на резонанс для двухфотонного процесса. Излучение лазеров имеет параллельную поляризацию и фокусируется на пучок атомов кальция. Мощность каждого лазера составляла несколько десятков милливатт, а их излучение фокусировалось на площадь менее 0,01 мм^2 атомного пучка с концентрацией примерно 10^{10} атомов/см^3. При этих условиях частота каскадных переходов, при которых излучаются пары фотонов, превосходит 10^7 каскадов/с. Была обеспечена также высокая стабильность частоты каскадных переходов (лучше чем 1% в течение нескольких часов).

Такой совершенный источник излучения был создан Аспектом и его сотрудниками к началу 80-х годов и позволил осуществить наиболее точные и надежные эксперименты по исследованию квантовых корреляций поляризации фотонов, которые завершили серию работ в этом направлении, начатых во второй половине 60-х годов Клаузером и его сотрудниками.

Эксперименты с одноканальными анализаторами. Измерение поляризации фотона производится посредством фиксации его выхода из соответствующего канала анализатора с помощью фотоэлектронного умножителя и электронной схемы. Для анализа корреляций ФЭУ подключаются в схему совпадений регистрации фотонов, поступающих в соответствующие каналы анализатора.

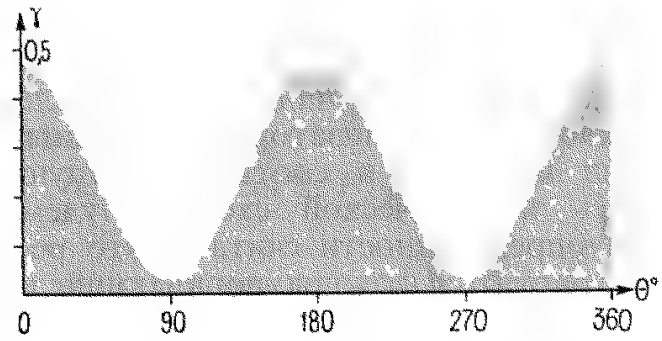
На рис. 156 показана схема эксперимента с двухканальными анализаторами. Схема эксперимента с одноканальными анализаторами, с которого целесообразно начать обсуждения, аналогична, надо лишь после каждого из анализаторов устранить один из ФЭУ и соответствующую часть электрической схемы. Будем для определенности считать, что регистрируются фотоны, попадающие в каналы + 1, имеющие эквивалентное значение в анализаторах, т. е. при параллельности векторов **a** и **b** проходящие через канал анализатора фотоны имеют параллельную поляризацию.

Реальный эксперимент отличается от идеального в первую очередь тем, что вместо бесконечно малого телесного угла, в котором регистрируются фотоны, необходимо для повышения эффективности системы регистрировать фотоны, испускаемые источником в возможно больший телесный угол. Как показывает теория и свидетельствует эксперимент, поляризация фотонов заметно не изменяется даже при углах 50–60° к оси и поэтому можно использовать для эксперимента большие телесные углы. В реальных условиях использовались углы около 30°. Источник пар фотонов располагался в фокусе собира-



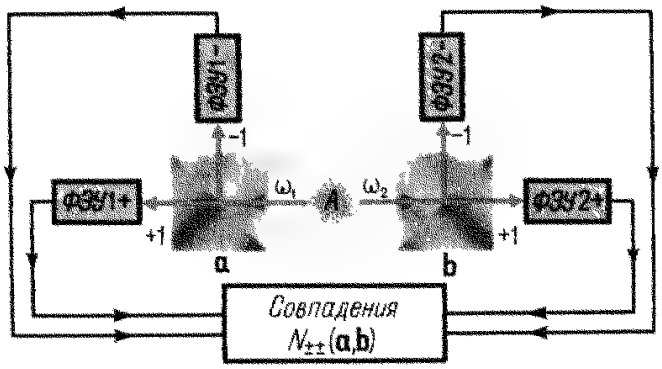
154

Число $dN_д/d\tau$ детектируемых пар фотонов в единицу времени в зависимости от задержки τ между моментами детектирования двух фотонов



155

Результаты эксперимента с одноканальными анализаторами



156

Схема эксперимента с двухканальными анализаторами

ющих линз, на выходе из которых фотоны направлялись в анализаторы Другие экспериментальные трудности были также успешно преодолены и здесь не обсуждаются. Как следует из (76.16) и (76.13), коэффициент корреляции в эксперименте с одноканальными анализаторами равен

$$\gamma_{12} = {}^1/_2 \cos^2\theta. \qquad (77.1)$$

Если задержка детектирования фотонов больше времени задержки в излучении фотонов пары (в рассматриваемом случае около 5 нс), то в схеме совпадения детектируются фотоны, испускаемые разными атомами. Эти совпадения чисто случайны и дают постоянный фон совпадений, не зависящий от задержки (рис. 154). При уменьшении задержки и приближении ее к значению времени жизни промежуточного состояния каскадного перехода начинают детектироваться пары фотонов, испускаемых одним атомом, и число детектируемых в единицу времени пар фотонов резко возрастает (рис. 154). В качестве истинного значения, характеризующего счет пар фотонов на совпадение, принимается его значение в максимуме за вычетом фона.

Результаты эксперимента приведены на рис. 155. Непрерывная кривая представляет результат расчета по квантовой механике с учетом поправок на условия эксперимента (учет неосевых углов излучения и др.). Результаты эксперимента в пределах ошибок эксперимента прекрасно легли на теоретическую кривую, как это схематично показано на рисунке.

При обсуждении квантовых корреляций выдвигалось предположение, что они обусловлены некоторым взаимодействием, зависящим от расстояния между точками детектирования. Для проверки справедливости этого

предположения измерения коэффициента корреляции были проведены при различных расстояниях между анализаторами Самое большое расстояние между анализаторами составляло 13 м Никакого влияния расстояния на корреляцию отмечено не было.

Эксперименты с двухканальными анализаторами. Схема эксперимента дана на рис 156. В четырехканальную схему счета совпадений поступают одновременно сигналы из ФЭУ всех четырех каналов. Одновременно ведется счет чисел совпадений $N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $N_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $N_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ и $N_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, где $N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ – число пар совпадений фотонов, зарегистрированных в каналах + 1 в левом и правом анализаторах при их ориентировках **a** и **b** и т. д

Выразив вероятности $P_{++}(\mathbf{a},\mathbf{b})$ через относительные частоты $N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b})/[N_{++}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{--}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{+-}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b})]$, можно представить коэффициент корреляции (76.17) в виде

$$\gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = [N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + N_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - N_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - N_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b})]\,[(N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + N_{--}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + N_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + N_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b})]^{-1}. \quad (77.2)$$

Однако представление коэффициента корреляции формулой (77 2), в которой под $N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ понимаются реально измеренные в эксперименте совпадения, вообще говоря, не эквивалентно теоретическому определению (76.17) через вероятности, потому что фотоумножители имеют не очень большую эффективность и в реальном эксперименте детектируется лишь небольшая часть фотонов. Необходимо убедиться, что величина (77.2) при измеренных в эксперименте значениях $N_{++}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ является хорошим приближением к ее теоретическому значению (76.17). Другими словами, необходимо допустить, что множество фактически детектированных пар фотонов служит хорошим представлением всех испущенных пар фотонов. Такое допущение весьма разумно для симметричной схемы, в которой результаты измерений + 1 и − 1 имеют эквивалентное друг другу значение. Во время корреляционных измерений было проверено, что сумма $N_{++}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{--}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{+-}(\mathbf{a},\mathbf{b}) + N_{-+}(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ постоянна при изменении ориентаций анализаторов и постоянной интенсивности источника. Этот результат показывает, что множество детектируемых пар фотонов постоянно и подтверждает допущение о хорошем представительстве этим множеством всех пар испущенных фотонов.

Результаты эксперимента оказались в великолепном согласии с предсказаниями квантовой механики, описываемыми формулой (76.17).

Эти эксперименты еще раз подтвердили реальность квантовых корреляций, которые невозможно понять в рамках представлений доквантовой физики, а в квантовой физике они выступают на уровне основополагающего факта, не подлежащего более глубокому анализу.

78. Неравенства Белла и физическая реальность

Дается вывод неравенства Белла, описываются эксперименты по проверке и обсуждаются выводы из результатов экспериментов

Локальный характер законов классической физики. Пожалуй, самым фундаментальным глобальным результатом более чем двухтысячного периода развития классической физики является вывод о том, что законы классической физики имеют локальный характер и их научная

количественная формулировка возможна лишь в виде локальных количественных соотношений, относящихся к одной и той же пространственно-временно́й точке

Локальная формулировка теории имеет преимущественно дифференциальную форму, но не сводится к ней. Дифференциальная формулировка законов может быть с помощью чисто математических теорем выражена также и в виде интегральных соотношений, но это не изменяет локального характера фундаментальных законов физики.

Вывод о локальности физических законов имеет большую эвристическую силу, позволяя отвергнуть как несостоятельные физические утверждения, не согласующиеся с этим выводом, и считать более вероятными согласующиеся с ним. Например, не согласуется с требованием локальности теория дальнодействия; электродинамика с запаздывающими потенциалами, скорость распространения которых зависит от скорости источника (Ритц), не может быть сформулирована в дифференциальной форме и должна быть отвергнута, полевая точка зрения на взаимодействия получила решительный перевес именно благодаря требованию локальности теории и т. д.

Локальность теории является важнейшей предпосылкой возможности ее релятивистски инвариантной формулировки. Локальность теории связана очень тесно с общими принципами причинности и детерминизмом.

В работе ЭПР утверждение о неполноте квантовой механики основывается на якобы доказанном ими наличии в природе «элементов физической реальности», которым квантовая механика отказывает в объективном существовании. Ответ Бора не дал однозначного решения этого вопроса, предоставив как сторонникам Бора, так и сторонникам ЭПР оставаться при своем мнении. В работе ЭПР содержалось одно положение, на которое Бор ответил формально и которое сохранило свою силу до настоящего времени. Речь идет о требовании локальности физической теории, которое ЭПР сформулировали следующим образом: элементы физической реальности, локализованные в некоторой области пространства, не могут зависеть от событий (достоверных или случайных), которые происходят в другой достаточно удаленной области

Эйнштейн придавал этому очень большое значение и в одном из писем к Максу Борну в 1948 г. писал следующее: «То, что действительно существует в B... не должно зависеть от характера измерения, которое производится в другой области пространства *A;* оно не должно зависеть от того, производится ли вообще или не производится некоторое измерение в *A*. Если согласиться с такой точкой зрения, то нельзя рассматривать квантово-теоретическое описание полным представлением физически реального Если, несмотря на это, согласиться с квантово-механическим описанием, то придется признать, что физически реальное в *B* испытывает неожиданное изменение в результате измерения в *A*. Мой физический инстинкт восстает против этого».

Ответ Бора на эту часть соображений ЭПР состоял в том, что неправомерно ставить вопрос о том, что происходит внутри квантовой системы, поскольку ее в квантово-механическом смысле нельзя разделить на части. Другими словами, ответ на этот вопрос, по мнению Бора, лежит вне компетенции квантовой механи-

ки. По мнению ЭПР, на этот вопрос физика должна дать ответ

Неравенства Белла. Квантовая корреляция, которую предсказывает квантовая механика между событиями в различных областях пространства, не могущих быть связанными физическими факторами, весьма значительна, и возникает вопрос, может ли быть в принципе такая сильная корреляция обеспечена классической теорией типа теории скрытых параметров. Этот вопрос был исследован в 1964 г. Беллом и был сформулирован в виде так называемых *неравенств Белла.* Неравенства Белла могут быть сформулированы в нескольких видах. Целесообразно использовать формулировку, которая применима непосредственно к корреляционным экспериментам с двухканальными анализаторами, описанными в § 77 Эта формулировка принадлежит Клаузеру, Хорну, Симони и Хольту.

Неравенство Белла формулируется не для коэффициента корреляции $\gamma(\mathbf{a},\mathbf{b})$, определяемого равенством (76.17), а для комбинации четырех коэффициентов корреляции γ, измеренных при четырех различных ориентациях анализаторов Эта комбинация определяется формулой

$$\langle R\rangle = \gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b}') + \gamma(\mathbf{a}', \mathbf{b}) + \gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b}') \tag{78 1}$$

Неравенства Белла устанавливают ограничения на числовое значение коэффициента корреляции, вычисленное в рамках произвольной классической теории скрытых параметров, согласующейся с требованиями локальности

Обозначим λ скрытые параметры, которыми в теории определяются значения S_1 и S_2 Этих параметров может быть несколько. Объединим все параметры, относящиеся к S_1, обозначением λ_1, а к S_2 – обозначением λ_2. Ввиду требования локальности функциональная зависимость S_1 и S_2 от $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, λ_1, λ_2 имеет вид

$$S_1 = S_1(\mathbf{a}, \lambda_1),\ S_2 = S_2(\mathbf{b}, \lambda_2). \tag{78.2}$$

Обозначим $\rho(\lambda_1, \lambda_2)$ функцию распределения S_1 и S_2 по значениям параметров λ_1 и λ_2. Поскольку параметры λ_1 и λ_2 коррелированы, функция распределения $\rho(\lambda_1, \lambda_2)$ не может быть представлена в виде произведения функций от λ_1 на функцию от λ_2.

Коэффициент корреляции (76.17) по классической теории с учетом (78.2) может быть представлен в виде

$$\gamma_{\text{кл}}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int d\lambda_1\, d\lambda_2\, \rho(\lambda_1, \lambda_2) S_1(\mathbf{a}, \lambda_1) \times \times S_2(\mathbf{b}, \lambda_2), \tag{78 3}$$

причем

$$\rho(\lambda_1, \lambda_2) \geqslant 0,\ \int d\lambda_1\, d\lambda_2\, \rho(\lambda_1, \lambda_2) = 1, \tag{78.4а}$$

$$S_1(\mathbf{a}, \lambda_1) = +1 \text{ или } -1,$$

$$S_2(\mathbf{b}, \lambda_2) = +1 \text{ или } -1 \tag{78.4б}$$

Этот формализм применим ко всему классу локальных теорий. Теории могут различаться лишь заданием функций $\rho(\lambda_1, \lambda_2)$, $S_1(\mathbf{a}, \lambda_1)$, $S_2(\mathbf{b}, \lambda_2)$.

Неравенство Белла получается прямым вычислением значения (78.1) с учетом (78.3):

$$\begin{aligned} R = {} & S_1(\mathbf{a}, \lambda_1) S_2(\mathbf{b}, \lambda_2) - \\ & - S_1(\mathbf{a}, \lambda_1) S_2(\mathbf{b}, \lambda_2) + S_1(\mathbf{a}', \lambda_1) S_2(\mathbf{b}, \lambda_2) + \\ & + S_1(\mathbf{a}', \lambda_1) S_2(\mathbf{b}', \lambda_2) = S_1(\mathbf{a}, \lambda_1)[S_2(\mathbf{b}, \lambda_2) - \\ & - S_2(\mathbf{b}', \lambda_2)] + S_1(\mathbf{a}', \lambda_1)[S_2(\mathbf{b}', \lambda_2) + \\ & + S_2(\mathbf{b}', \lambda_2)] \end{aligned} \tag{78.5}$$

Числа S_1 и S_2 могут принимать только значения ± 1. Следовательно, на основании (78.5) заключаем, что

$$R = R(\lambda_1, \lambda_2, \mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{b}, \mathbf{b}') = \pm 2 \tag{78 6}$$

и поэтому

$$\langle R\rangle = \int d\lambda_1\, d\lambda_2\, \rho(\lambda_1, \lambda_2) R \tag{78 7}$$

с учетом (78.4а) удовлетворяет неравенству

$$-2 \leqslant \langle R \rangle \leqslant 2, \qquad (78\,8)$$

которое называется неравенством Белла. Оно устанавливает границы числовых значений коэффициента корреляции любой классической локальной теории, открывая путь экспериментальной проверке утверждений ЭПР в работе 1935 г Описанные в § 77 экспериментальные работы были стимулированы непосредственно теоретической работой Белла 1964 г. и направлены на проверку полученных им неравенств.

Экспериментальная проверка неравенств Белла. Квантово-механическое значение коэффициента корреляции (78.1) с учетом (76.17) может быть представлено в виде

$$\langle R_{\text{кв}} \rangle = \cos 2(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \cos 2(\mathbf{a}, \mathbf{b}') + \\ + \cos 2(\mathbf{a}', \mathbf{b}) + \cos 2(\mathbf{a}', \mathbf{b}'), \qquad (78.9)$$

где $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $(\mathbf{a}, \mathbf{b}')$, $(\mathbf{a}', \mathbf{b})$, $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$ углы между $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}'$ и т д Считая все углы положительными, имеем $(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + (\mathbf{a}', \mathbf{b}) + (\mathbf{a}', \mathbf{b}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}')$. Следовательно, три угла являются независимыми. Наибольшее расхождение между квантовым значением (78.9) и неравенствами (78.8) достигается при экстремальных значениях (78.9). Поскольку $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $(\mathbf{a}', \mathbf{b})$ и $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$ можно считать независимыми, получаем три уравнения для определения экстремума

$$\frac{\partial \langle R_{\text{кв}} \rangle}{\partial (\mathbf{a}, \mathbf{b})} = 0, \quad \frac{\partial \langle R_{\text{кв}} \rangle}{\partial (\mathbf{a}', \mathbf{b})} = 0, \quad \frac{\partial \langle R_{\text{кв}} \rangle}{\partial (\mathbf{a}', \mathbf{b}')} = 0, \qquad (78.10)$$

которые с учетом (78.9) идентичны между собой и имеют решение

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = (\mathbf{a}', \mathbf{b}) = (\mathbf{a}', \mathbf{b}) = \theta. \qquad (78.11)$$

Равенство (78.9) принимает вид

$$\langle R_{\text{кв}} \rangle = 3\cos 2\theta - \cos 6\theta \qquad (78.12)$$

Квантово-механические предсказания для $\langle R_{\text{кв}} \rangle$ выходят при определенных значениях θ за пределы допускаемых неравенствами Белла значений. Максимальное расхождение достигается при экстремальных значениях (78.12), определяемых условием

$$\partial \langle R_{\text{кв}} \rangle / \partial \theta = -6 \sin 2\theta + 6 \sin 6\theta = 0. \qquad (78.13)$$

Тогда

$$\langle R_{\text{кв}} \rangle_{\max} = 2\sqrt{2} \quad (\theta = \pi/8), \qquad (78.14)$$
$$\langle R_{\text{кв}} \rangle_{\min} = -2\sqrt{2} \quad (\theta = 3\pi/8)$$

Таким образом, квантово-механический коэффициент корреляции превосходит допустимое неравенствами Белла (78 8) значение примерно в $\sqrt{2} \approx 1{,}4$ раза.

В § 77 было отмечено, что формула (76.17) для коэффициента корреляции $\gamma(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ была великолепно подтверждена экспериментом. Неудивительно, что и формула (78.12) также была блестяще подтверждена экспериментом. На рис. 157 сплошной линией показана зависимость $\langle R_{\text{кв}} \rangle (\theta)$, найденная в экспериментах по измерению γ в соответствии с формулой (77.2). Практически результаты эксперимента совпадают со значениями $\langle R_{\text{кв}} \rangle$, представляемыми формулой (78.12). В закрашенной области наблюдается расхождение с неравенствами Белла, которые достигают максимума при углах, указанных в (78.14) На рис. 158 показаны взаимные ориентации осей анализаторов, при которых достигаются максимальные расхождения между экспериментом и неравенствами Белла.

Достоверность результатов эксперимента весьма велика. Например, для угла $\theta = 22{,}5^\circ$ (рис 158) в экспериментах было получено

$$\langle R_{\text{эксп}} \rangle = 2{,}697 \pm 0{,}015, \qquad (78.15)$$

что нарушает неравенство (78.8) примерно на 40 стандартных отклонений. Квантово-механический результат с поправками на эффективность поляризаторов имеет вид

$$\langle R_{\text{кв}} \rangle = 2{,}70 \pm 0{,}05 \qquad (78\,16)$$

Физическая реальность. Эксперименты показали, что продемонстрированная в них физическая реальность не согласуется с представлениями о физической реальности, на которых основывалась аргументация ЭПР

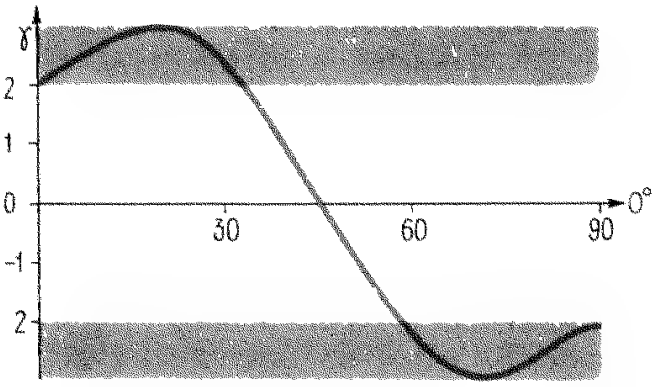
Основные выводы из этих экспериментов могут быть сформулированы следующим образом:

1) невозможна теория локальных скрытых параметров, которая была бы в состоянии промоделировать результаты квантовой механики,

2) понятия, физические величины, приемы описания и т. д., выработанные в локальных физических теориях, не адекватны физической реальности, с которой имеет дело квантовая механика,

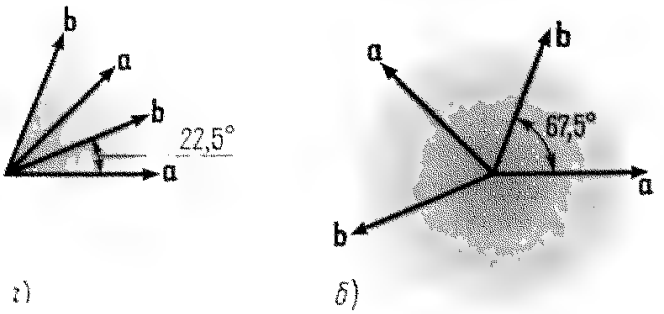
3) физическая реальность, как ее понимали ЭПР и их сторонники, не является физической реальностью квантового мира

Эксперименты с переключаемыми анализаторами. При анализе физической значимости результатов эксперимента по квантовой корреляции возникает вопрос об ответственности за корреляцию стационарного характера эксперимента Другими словами, не является источником корреляции то обстоятельство, что фотон, вылетая из источника, уже наперед «знает» свой путь и все, что с ним должно случиться, потому что все приборы и другие физические факторы находятся в определенном согласовании друг с другом, как это и должно быть для стационарного состояния Поэтому



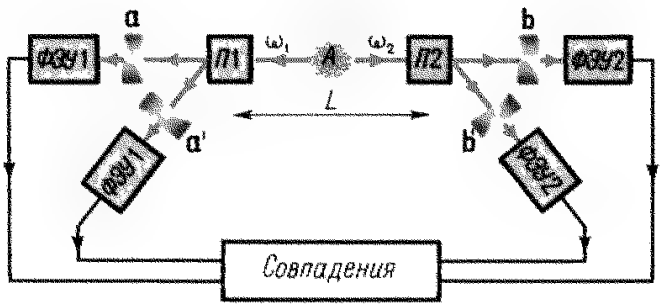
157

Зависимость коэффициентов квантовых корреляций от угла Θ



158

Ориентировки анализаторов, при которых происходит наибольшее нарушение неравенств Белла



159

Схема эксперимента с переключаемыми анализаторами

желательно провести корреляционный эксперимент, в котором условие стационарности не соблюдается.

На рис. 159 показана схема такого эксперимента Вместо анализаторов (см. рис 156) на пути фотонов устанавливаются оптические переключатели *П1* и *П2,* за которыми следуют два анализатора с различными ориентациями. Каждый из оптических переключателей с двумя следующими за ним анализаторами эквивалентен отдельному анализатору, быстро переключаемому между двумя ориентациями В идеале желательно, чтобы переключатели *П1* и *П2* управлялись случайными сигналами, независимыми друг от друга В реальном эксперименте переключение осуществлялось акустооптическим взаимодействием света с ультразвуковой стоячей волной частоты 25 МГц, в результате чего переключение осуществлялось с частотой 50 МГц Это означает, что ориентация анализаторов менялась каждые 10 нс. Это значительно меньше времени распространения светового сигнала между переключателями ($L/c = 40$ нс) Благодаря этому исключается какой-либо обмен информацией между переключателями при прохождении через них фотонов одной и той же пары Стоячие ультразвуковые волны генерировались независимыми генераторами с независимыми дрейфами фазы, что приближало условия к переключению независимыми случайными сигналами Результаты экспериментов аналогичны полученным для стационарных условий без переключений, находятся в хорошем согласии с предсказаниями квантовой механики и безусловном противоречии с неравенствами Белла, подтвердив сделанные выше выводы и для нестационарных условий эксперимента.

79. Физическая реальность и здравый смысл

Во введении к этой книге дан краткий обзор основных моментов диалектики развития физического знания, завершившегося созданием классической физики В классической физике было достигнуто полное и совершенное единство конкретного знания и общих философских категорий диалектики Однако развитие физики, как и всякое другое развитие, не может быть завершено никогда. Возникает вопрос о движущих силах дальнейшего развития физики, когда классический этап ее развития был завершен и все диалектические противоречия сняты Во избежание недоразумений здесь необходимо дать разъяснение о том аспекте развития физики, которое имеется в виду На вопрос о том, что является движущей силой развития физики в общеисторическом смысле, ответ хорошо известен: практические потребности. И это безусловно правильно Однако во введении и в этом параграфе обсуждается совсем другой аспект развития физики Развитие физики рассматривается как элемент интеллектуального развития человечества Вклад физики в интеллектуальное развитие человечества столь же велик, как и ее вклад в развитие производительных сил, однако движущие силы различны.

Для ответа на поставленный вопрос и введения в проблему, которая будет рассматриваться в этом параграфе, целесообразно процитировать конец введения. «.. только незавершенность конкретного знания и его единства с общефилософскими и гносеологическими категориями является источником и движущей силой как конкретного знания, так и философских категорий. В рамках классичес-

кой физики эта незавершенность выступает лишь в потенциальной форме и не составляет действительного отрицания завершенности Отрицание достигнутой в классической физике завершенности знания и его единства с общефилософскими и гносеологическими категориями осуществляется лишь в рамках квантовой физики и в соответствии с диалектикой отрицания приводит не только к дальнейшему развитию физики, но и дает мощный стимул разработке общефилософских и гносеологических проблем»

Эйнштейн высказал соображения о квантовой механике на основании своих представлений о физической реальности. Позиция Эйнштейна в отношении квантовой механики сводится к утверждению, что она противоречит его представлениям о физической реальности Следует подчеркнуть, что он был настолько уверен в правильности и незыблемости своих представлений о физической реальности, что считал достаточным обнаружить несогласие теории (в данном случае квантовой механики) с этими представлениями, чтобы считать теорию требующей доработки или замены другой теорией без всякого обращения к эксперименту Именно с этих позиций была написана работа ЭПР в 1935 г.

Прежде всего необходимо ответить на вопрос, в какой степени представления Эйнштейна о физической реальности являются общепринятыми, каково происхождение этих представлений, на чем основаны эти представления? Ответ на первый вопрос почти очевиден Эти представления общеприняты, и фамилия Эйнштейна употребляется не как автора этих представлений, а как авторитета, свидетельство которого при анализе вопроса полезно Чтобы в этом убедиться, достаточно уточнить в рассуждениях Эйнштейна некоторые физические детали, которые не имеют отношения к делу Обратимся к письму Эйнштейна к Максу Борну в 1948 г., выдержка из которого процитирована в § 78 Слово «измерение» в этом отрывке письма является лишь данью терминологии, которая используется в квантовой механике Измерение как в классической физике, так и в квантовой является экспериментом, результатом которого интересуется исследователь Получение некоторого числа является лишь одним из возможных результатов эксперимента. Можно, например, ударять не очень сильно чайной ложкой по куриному яйцу и изучать результат – либо скорлупа треснет, либо нет Это также измерение, аналогичное, в принципе, самым изощренным измерениям в физике Поэтому слово «измерение» в рассматриваемом контексте не имеет какого-то особого значения по сравнению с выражением «эксперимент». Вторая физическая деталь, которую Эйнштейн безусловно имеет в виду, но в явном виде не оговаривает, это одновременность измерений в областях A и B. После этих уточнений ясно, что высказывание Эйнштейна является просто выражением здравого смысла при анализе рассматриваемой ситуации Сомнение в справедливости понимания физической реальности в духе ЭПР представляется равнозначным отказу от здравого смысла. Только этим можно объяснить, что в своей работе ЭПР без всяких ссылок на несогласие с данными эксперимента или внутренние противоречия решились поставить под сомнение квантовую механику Однако следует указать на одно существенное обстоятельство И раньше здравый смысл иногда подводил исследователей, но

при этом никогда не возникало сомнения, что смысл - здравый, но из него делались неправильные выводы В случае же ЭПР отказ от выводов из здравого смысла означал признание нефизических связей между физическими явлениями, похожих на потусторонние.

Интересно в связи с этим отметить, что Бор в своем ответе ЭПР не опровергал и не анализировал здравый смысл, которым руководствовались ЭПР, а с самого начала переправил всю проблему в потусторонний мир. Он сказал, что квантовую систему можно рассматривать в отношении к наблюдателю лишь как единое целое, а ставить вопросы о процессах внутри системы, которые приводят к результатам наблюдения системы как целого, бессмысленно. Эти процессы непознаваемы Другими словами, квантовая система является вещью в себе и ее внутренние процессы являются для нас потусторонним миром.

После ответа на первый из поставленных выше трех вопросов об общепринятости представлений о физической реальности ответ на второй вопрос о происхождении этих представлений может быть дан кратко. эти общепринятые представления о физической реальности проистекают из здравого смысла Здравый смысл не у всех одинаков. При другом здравом смысле получаются другие представления о физической реальности. При утверждении общепринятости представления о физической реальности, которого придерживался и Эйнштейн, имелось в виду громадное большинство физиков, которые придерживались одинакового с ним здравого смысла. К этому кругу относились также и физики, которые целиком перешли на позиции квантовой механики, сохранив прежний здравый смысл Одни из них, как, например, Бор, переопределили объект и цели исследования, другие занялись поисками воплощения старого здравого смысла в новой физической реальности, третьи сделали вид, что ничего особенного не произошло Такое несколько легкомысленное отношение к противоречию между предсказаниями теории и выводами из здравого смысла объясняется тем, что здравый смысл выше конкретной теории, но ниже эксперимента. Это обусловлено тем, что здравый смысл аккумулирует в себе важнейшие результаты интеллектуального и практического развития не только конкретной области знаний, но и науки, философии и гносеологии в целом.

После того как существование квантовых корреляций стало экспериментальным фактом и было экспериментально доказано, что количественно их в принципе нельзя описать с помощью теории скрытых параметров в рамках старого здравого смысла, ситуация значительно усложнилась. Были сделаны попытки преодолеть трудности при сохранении прежнего здравого смысла допущением возможности физических процессов со сверхсветовыми скоростями. Однако эти попытки не представляются перспективными Исследуется также возможность сохранения прежнего старого смысла посредством теории нелокальных скрытых параметров Но и это направление не возбуждает больших ожиданий.

Остается возвратиться к анализу здравого смысла, поскольку квантовая теория надежно подтверждена экспериментальными фактами и в своей интеллектуальной части должна быть ассимилирована в общефилософские и гносеологические катего-

рии с соответствующими изменениями в здравом смысле.

Одним из важнейших общих результатов развития физики до завершения ее классического периода является вывод о том, что научно-содержательная формулировка законов физики возможна лишь в локальной форме. Развитие релятивистской физики позволило требование формулировки законов физики в локальной форме выразить в виде требования релятивистски-инвариантной формулировки теории. И хотя не все законы классической физики сформулированы в релятивистско-инвариантной форме, они все сформулированы в локальной форме

Единственный путь познания мира состоит в разбиении его на части, на отдельные объекты и т. д , при изучении которых возможно пренебречь их связями с другими объектами. Это достигается локализацией объектов в пространстве и во времени Например, изучая некоторую причинно-следственную связь, необходимо локализовать и разделить во времени факторы, участвующие в причинно-следственной связи Каждая изучаемая часть представляется состоящей из входящих в нее составляющих частей, которые возможно идентифицировать и изучать и т д. Связи между частями представляются в виде причинно-следственных связей, физических взаимодействий и т. д. Таким образом, не только законы классической физики должны быть сформулированы в локальной форме (преимущественно в виде дифференциальных соотношений), но и объекты ее изучения должны быть локализованы как в целом, так и своими частями в пространстве и времени Связь между локализованными элементами, в совокупности составляющими мир, осуществляется факторами, которые сами являются элементами мира и описываются соответствующими физическими характеристиками. Все представления, понятия, теории и т д были в классической физике выработаны в рамках описанных локальных представлений. Здравый смысл, в рамках которого было сформулировано представление о физической реальности, соответствует описанию мира в рамках локального приближения.

Создание квантовой механики сразу показало недостаточность локального приближения к описанию микроскопического мира Отсюда сразу появились необходимость нового подхода к описанию движения, к определению элементарного объекта и т. д. Выявились совершенно необычные свойства новых объектов исследования, например отсутствие их индивидуальной идентификации, причем не в смысле отсутствия технических возможностей идентификации, а в принципе Со всеми задачами описания квантовая механика успешно справилась Каких-либо концептуальных трудностей в рамках локального приближения не возникало вне пределов соотношений неопределенности, хотя и было много дискуссий о причинности, детерминизме и т. д. Принципиальная концептуальная трудность возникла в связи с квантовыми корреляциями. Эта трудность подробно рассмотрена в предшествующих параграфах. Неизвестна природа этой корреляции. Она противоречит здравому смыслу, выработанному в рамках локального приближения. Но оставаясь в рамках локального приближения, нельзя в принципе согласовать эту корреляцию со здравым смыслом. Таково содержание возникшей принципиальной концептуальной трудности.

Квантовая корреляция правильно описывается квантовой теорией посредством волновой функции Но волновая функция не является физическим полем Какой элемент физической реальности представляет волновая функция? А если нет такого элемента физической реальности?

Независимо от ответа на вопросы сейчас ясно, что существование квантовой корреляции свидетельствует о наличии в природе такой связи между объектами, которая не может быть объяснена известными физическими факторами В настоящее время вряд ли можно согласиться, что выяснение природы квантовой корреляции является проблемой потустороннего мира. С другой стороны, не следует переоценивать практическое значение этой корреляции. В последние годы было много разговоров о несепарабельности мира, описываемого единой волновой функцией, и о возможности связи между различными объектами в этом мире нефизическими факторами и других аналогичных вопросах Следует напомнить, что такие факторы могут существовать лишь в квантовых системах, находящихся в чистых квантовых состояниях. Ясно, что Вселенная в целом и хорошо известные макроскопические части в нашем непосредственном окружении не находятся в чистом квантовом состоянии

Приложение

Физические постоянные

Наименование	Обозначение	Числовое значение
Постоянная Планка	h	6,62618 10 ^{34} Дж с
	$\hbar = h/(2\pi)$	1,05459 10 ^{34} Дж с
Скорость света в вакууме	c	2,99792 10^8 м/с
Элементарный электрический заряд	e	1,60219 10 ^{19} Кл
Электрическая постоянная	ε_0	8,85419 10^{-12} Ф/м
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1/(\varepsilon_0 c^2)$	1,25664 10^{-6} Гн/м
Гравитационная постоянная	G	6,672 10^{-11} Нм^2/кг^2
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$	1/137,036 = 7,29735 × × 10^{-3}
Постоянная Авогадро	N_A	6,02205 10^{23} моль$^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	9,64846 10^4 Кл/моль
Постоянная Больцмана	κ	1,38066 10 ^{23} Дж/К
Молярная газовая постоянная	$R = N_A k$	8,31441 Дж/(моль К)
Атомная единица массы	m_u	1,66057 10 ^{27} кг
Масса покоя электрона	m_e или m	9,10953 10^{-31} кг
Масса покоя протона	m_p	1,67265 10^{-27} кг
Масса покоя нейтрона	m_n	1,67492 10 ^{27} кг
Комптоновская длина волны электрона	$\lambda_c = h/(mc)$	2,42631 10^{-12} м
Классический радиус электрона	$r_0 = e^2/(4\pi\varepsilon_0 mc^2)$	2,81794 10 ^{15} м
Боровский радиус для атома водорода	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2)$	5,29177 10^{-11} м
Постоянная Ридберга для бесконечной массы ядра	$R_\infty = \alpha/(4\pi a_0)$	1,09737 10^7 м$^{-1}$
Постоянная Ридберга для атома водорода	R_H	1,09678 10^7 м$^{-1}$
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/(2m)$	9,27408 10 ^{24} Дж/Тл
Магнитный момент электрона	μ_e	9,28483 10^{-24} Дж/Тл
Магнитный момент протона	μ_p	1,41062 10 ^{26} Дж/Тл
Магнитный момент нейтрона	μ_n	− 0,96630 × × 10 ^{26} Дж/Тл
Ядерный магнетон	$\mu_N = e\hbar/(2m_p)$	5,05082 10^{-27} Дж/Тл

Предметный указатель

Адроны 197
Анализаторы двухканальные 425
Атом двухуровневый 257
Атомы адронные 197
– акцепторные 351
— водородоподобные 195
— донорные 350
— металлов щелочных 198
— мюонные 196
— ридберговские 198

Базис ортонормированный 139
— пространства 131
Барионы 197
Барьер потенциальный 179
— — произвольной формы 181
– – прямоугольный 180
Бозе-конденсация 371

Валентность 312, 314
Вакуум 402
Вектор бесконечномерный 142
— состояния 129
Векторы собственные 135, 138, 141, 147
— сопряженные 132, 136
— стационарные 157
Взаимодействие между электронами 277
— спин-орбитальное 203, 246
Волны де Бройля 56
Восприимчивость диэлектрическая атомная 261, 263
Вырождение обменное 272, 273

Газы инертные 312
Гамильтониан 193
Гибридизация орбиталей 315

Дейтрон 90
Детектирование 362
Дефекты 342
Диод 361
– излучающий 364
— туннельный 361
Дифракция волн 48, 51
Диэлектрики 339
Длина волн де Бройля 59
— когерентности 372
— пробега свободного 53
Дырки 353

Закон Гейгера–Неттола 185
— Мозли 294
– смещения Вина 69
— сохранения импульса 27
– — энергии 22, 27
Заряд ядра 83
Зона валентная 339
— проводимости 339

Излучение каскадное 423
– рентгеновское 48, 292
— черного тела 68
Измерение в механике квантовой 405
— — — классической 404
Изотопы 90
– водорода 195
Импульс 24
– фотона 23
Индетерминизм 412
Интеграл перекрытия 307
Интерференция волн электромагнитных 41
Интерферометры квантовые 378
Ионы водородоподобные 195

Картина взаимодействия 155
— Гейзенберга 155
— динамики Гейзенберга 155
— — промежуточная 155
– Шредингера 153, 155, 156
Квантование пространственное 95
Кет-вектор 158
Когерентность фазовая 372, 373
Коммутатор операторов 149
Контакт туннельный 374
Контакты 346
Конфигурации электронные 283
Корреляция квантово-механическая 414
— спинов 416
Коэффициент корреляции 418, 421
— отражения 180
— прохождения 180
Коэффициенты Эйнштейна 74
Кристалл Кронига–Пенни 335
Кристаллы ионные 304
— молекулярные 332

Легирование 350
Линия резонансная 200
Люминесценция 78

Магнетон Бора 92, 260
Масса эффективная 353
Метод вариационный 280
— орбиталей 306, 313
— поля самосогласованного 282
— Ритца 282

— связей валентных 313, 314
— статистический 282
Множитель Ланде 219, 220
Мода колебаний 70
Модель атома 81, 84
Молекулы двухатомные 316, 320
— многоатомные 318, 321
Момент импульса 111, 175, 179, 216
— инерции главный 318
— магнитный 92
— — атома полный 218
— — атомного ядра 208
— — полный 215
— — собственный 203
— — электрона 208
— спиновый 215, 217
— электрический дипольный 261
— электрона орбитальный 208, 209, 214, 215, 217
Мощность излучения 24
Мультиплетность 246, 247
Мюоний 196

Неравенства Белла 425, 427, 428
Неравенство Шварца 131
Несепарабельность системы квантовой 414
Нормировка на единицу длины 162

Оператор возмущения 232
— Гамильтона 168, 200, 260
— единичный 134
— импульса 111
— координаты 110
— нулевой 134
— обратный 134
— полной энергии 111
— спина 211, 213
— спинового магнитного момента 200, 201
— унитарный 134
— функции произвольной 112
Операторы 105, 133
— антикоммутирующие 106
— бесконечномерные 145
— коммутирующие 106
— линейные 105, 133
— самосопряженные 106, 134
Опыт Брауна и Твисса 32
— Эйнштейна – де Гааза 223
— Юнга 44
Опыты Баркла 25
— Вавилова 29
— Винера 42
— Дэвидсона и Джермера 60
— Лэмба и Ризерфорда 400
— Резерфорда 83
— Томсона и Тартаковского 62
— Франка – Герца 75, 77
— Штерна и Герлаха 92, 94, 213
Ортоводород 312
Осциллятор гармонический 167
— линейный 167
Отношение гиромагнитное 210, 219

Пакет волновой 57, 59
Параводород 312
Переходы 346
Плотность заряда 164
— потока энергии волн электромагнитных 24
— распределения облака электронного 191
— тока 164
— — критическая 369
— электронов 54
Подвижность носителей заряда 354
Подгруппа 284
Позитрон 392, 399
Позитроний 196
Поле критическое 369
Полином Эрмита 169
Полупроводники 341, 350, 355
— естественные 341
— примесные 342
Поляризация 33
— фотона 37, 40, 420
Постоянная распада 183
Постулаты Бора 85
— механики квантовой 151
Правила квантования 85
отбора 178, 191, 200, 246, 247, 323, 324
Правило мультиплетностей 249
— сумм для сил осцилляторов 264
— Хунда 285
Предиссоциация 327
Представление 128
— координатное 128
Прецессия атомов 204
— ларморова 92, 93
— спина 201, 261
Приближение Борна 235
— — Оппенгеймера 304
Принцип дополнительности 113
— комбинационный 79
— минимума энергии 284
— неопределенности 321
— Паули 275, 276, 284, 287
— суперпозиции состояний 103
— Франка – Кондона 324
Проводимость дырочная 342
Проводники 339
Пропагатор 153
Пространство векторное линейное конечномерное 130
— — — бесконечномерное 142

Работа выхода 22
Разность потенциалов 346
Распад радиоактивный 182
Рассеяние комбинационное 265
— рамановское 266
— рэлеевское 265
— томсоновское 24
Расстояние равновесное 311
Редукция состояния 407
Резонанс магнитный 225
Рекомбинация 355
Решетка кристаллическая 332
Ротатор 173, 177

Сверхпроводимость высокотемпературная 379
Сверхпроводники 370
— слабосвязанные 377
Сверхтекучесть 370
Связи кратные 315
Связь водородная 334
— ионная 302, 333
— ковалентная 298, 299, 333
— металлическая 334
— молекулярная 334
— пи 316
— сигма 316
— слабая 377
— химическая 298
Серии атома спектральные 88
Серия главная 201
— диффузная 201
— побочная вторая 201
— — первая 201
Сечение поперечное 53, 83
Силы осцилляторов 264
Символ Кронекера 100
Скорость групповая 57
— фазовая 57
— электронов 352
Соотношение неопределенностей 115, 118, 119, 411
— взаимности операторов 149
Сопротивление металлов остаточное 370, 371
Состояние движения 404
— детерминированное 406
— недетерминированное 406
— стационарное 45, 98, 157
— с энергией отрицательной 399
— электронов 186
Состояния зонные 343
Спаривание электронов 371
Спектр излучения 192
— непрерывный собственных значений 108
Спектры атомные 78
— вращательные 316, 319, 322
— колебательные 316, 322
— линейчатые 293
— металлов щелочных 202
— рентгеновские 292, 293, 295
— сплошные 293
— характеристические 293
— электронные 324
Спин 95, 202, 211, 214, 215, 248, 273
— полный 311
Стабилитрон 363
Столкновение частиц неупругое 234
Схемы интегральные 368

Тело черное 68
Температура критическая 369
Теорема Блоха 335
Теоремы Эренфеста 124, 125
Теория Бора 91
— возмущений 241, 279
— излучения 170
Термисторы 355
Термоэлектричество 348
Точка материальная 404
Транзистор 364
— полевой 366
Тритон 90

Уравнение Гельмгольца 65, 125
— Дирака 385, 388, 389
— Клейна – Гордона 383, 384, 388, 389
— Шредингера 65, 98, 101, 155, 165, 166, 168, 170, 194, 220, 232, 257, 258
— — в представлении взаимодействия 241
Уравнения Гамильтона 123
— де Бройля 56
— релятивистские 382
— Эйнштейна 21, 22
Условие Брэгга – Вульфа 50
— нормировки 99, 163, 174, 201
— обрыва ряда 189
— полноты ортонормированного базиса 139, 143
Уровни акцепторные 344
— донорные 343
— локальные 342
— примесные 350
Ускорение электронов 352
Условие Брэгга – Вульфа 50
— нормировки 99, 163, 174, 201
— обрыва ряда 189
— полноты ортонормированного базиса 139, 143

Флуктуация 31
Флуоресценция 78, 328
Формула Брэгга – Вульфа 48
— Вина 71
— Планка 71
— Резерфорда 81, 83, 237
— Рэлея – Джинса 71
Фосфоресценция 328
Фотоионизация 294

Фотон 37
Фотопроводимость 356
Фотоэффект 18
— внутренний 23
— селективный 24
— ядерный 23
Функции волновые 99, 162, 169, 242, 262, 273, 307, 390
— Лежандра присоединенные 174
— радиальные 190
— собственные 173, 177, 188, 232
Функция Гамильтона 111
— Дирака 144
— оператора 140
— Ферми – Дирака 345

Характеристика вольт-амперная 359, 375
Частота прецессии ларморова 225, 250
Четность 176
Число квантовое главное 190
— — радиальное 190

Щель энергетическая 371, 372

Электролюминесценция 78
Электроны проводимости 334
Элементы трансурановые 289
Эмиссия электронов 181
Энергия взаимодействия 308
— вращения молекулы 318
— излучения 69
— ионизации 89
— колебаний нулевая 321
— нулевая 169
— спин-орбитального взаимодействия 204
— фотона 21, 28
— Ферми 344
— электрона 293
Эффект Барнетта 225
— Джозефсона 376
— Зеемана 251, 252
— изотопический 372
— Комптона 24, 27
— магнитомеханический 222
— Майсснера 370
— Пашена – Бака 250, 252
— Пельтье 349
— Рамзауэра – Таунсенда 52, 54, 55
— Томсона 349
— Холла 356
– Штарка 254, 256
Эффекты релятивистские 399

Ядро атома 84
Яма бесконечно глубокая 164
— одномерная конечной глубины 166, 167
— потенциальная 165, 338

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Матвеев Алексей Николаевич

Атомная физика

Зав редакцией учебно методической литературы
по физике и математике Е С Гридасова

Редактор Г Н Чернышева
Мл редактор Н П Майкова
Оформление художника Ю Д Федичкина
Художественный редактор В И Пономаренко
Технический редактор З А Муслимова
Корректор Г И Кострнкова

ИБ № 8008

Изд № ФМ 933 Сдано в набор 21 02 89 Подп в печать 19 09 89 Т 13963
Формат $70 \times 90^{1}/_{16}$ Бум офс № 1 Гарнитура гаймс Печать офсетная
Объем 32,18 усл печ л + форзац 0,29 усл печ л 65,53 усл кр отт
31,47 уч изд л + форзац 0,48 уч изд л Тираж 28 000 экз Зак № 219
Цена 1 р 40 к

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул, д 29/14

Можайский полиграфкомбинат В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати 143200 г Можайск, ул Мира, 93